

RESUM

El coure, cobalt i ferro són elements que presenten una solubilitat molt limitada entre ells, essent els sistemes Cu-Co i Cu-Fe pràcticament immiscibles.

El fet de tractar-se d'un sistema amb unes bones prestacions tecnològiques essent un aliatge molt emprat com a material base en eines de tall i en aquelles aplicacions on les seves propietats magnètiques siguin d'utilitat, esdevé important estudiar com obtenir-lo des de l'estat sòlid, essent la Síntesi Mecànica (SM) amb molí de boles d'elevada energia un dels camins amb més possibilitats.

L'objectiu d'aquest projecte és estudiar l'efecte que produeix l'addició d'un material ceràmic com és l'alúmina sobre el procés de formació i obtenció de l'aliatge mecànic Cu-Fe-Co. Per aquest motiu s'han creat quatre escenaris amb la mateixa pols metàl·lica Cu-Fe-Co de base però a tres d'ells se'ls hi ha addicionat l'alúmina en percentatges diferents (1%, 3% i 10% en pes).

La pols resultant dels diferents assajos s'ha caracteritzat per Microscòpia Electrònica de Rastreig (SEM-EDS), Microscòpia Òptica (MO), Difracció de Raigs X (DRX) i Tractament d'Imatge per avaluar la variació del paràmetre de xarxa del coure, i fer un estudi tant de la mida de cristall i agregat com de la morfologia de l'agregat obtingut.

Com a conclusió principal es pot dir que la presència de l'alúmina afecta als mecanismes de formació i obtenció de l'aliatge mecànic Cu-Fe-Co estudiat, essent evidents els canvis a nivell de mida de cristall o de la plasticitat del material, entre d'altres.





Sumari

RESUM	1
SUMARI	3
GLOSSARI	5
PREFACI	7
Origen del projecte.....	7
Motivació	7
INTRODUCCIÓ.	9
Objectius del projecte.	9
Abast del projecte.	9
Planificació del projecte.	10
CAPÍTOL 1: FONAMENT TEÒRIC	13
1.1. INTRODUCCIÓ A LA SÍNTESI MECÀNICA.	13
1.1.1. Variables que afecten al procés de Síntesi Mecànica.....	15
1.2. MECANISMES DE DEFORMACIÓ PRESENTS A LA SÍNTESI MECÀNICA.	18
1.3. SISTEMA METÀL·LIC Cu-Fe-Co.	19
CAPÍTOL 2 : PROCEDIMENT EXPERIMENTAL	21
2.1. MATERIALS I TÈCNIQUES	21
2.1.1. Material	21
2.1.2. Tècniques instrumentals.	24
2.2. NOMENCLATURA DE LES MOSTRES.	27
2.3. PREPARACIÓ I CONSERVACIÓ DE LES MOSTRES.....	28
2.4. PROCEDIMENT EXPERIMENTAL.....	29
CAPÍTOL 3. RESULTATS I DISCUSSIÓ.	31
3.1. MICROSCOPIA ELECTRÒNICA I MICROANÀLISI EDS.	31
3.2. MORFOMETRIA DE L'AGREGAT.....	37
3.3. DIFRACCIÓ DE RAIGS X.	40
3.3.1. Evolució microestructural del sistema.	40
3.3.2. Càlcul de la mida de cristall.	45
3.3.3. Paràmetre de xarxa del coure.	48



CAPÍTOL 4. IMPACTE MEDIAMBIENTAL.	51
CAPÍTOL 5. PRESSUPOSTOS DEL PROJECTE.	53
5.1. PRESSUPOST INTERN.	55
5.2. PRESSUPOST EXTERN.	56
CONCLUSIONS	59
AGRAÏMENTS	63
BIBLIOGRAFIA	65
Referències bibliogràfiques	65
Bibliografia complementària	66
ANNEXOS.	69
ANNEX A. PROTOCOL DE TREBALL DEL MOLÍ DE BOLES PLANETARI FRITSCH PULVERISETTE 6.	71
A.1. PROTOCOL D'UTILITZACIÓ DEL MOLÍ.	71
A.2. PROTOCOL D'EXTRACCIÓ DE LA POLS DEL MOLÍ.	72
ANNEX B. FULL DE TREBALL DEL MOLÍ DE BOLES PULVERISETTE 6.	73
ANNEX C. TAULES PROJECTES EXPERIMENTALS.	75
ANNEX D. FITXA PDF DEL COURE.	77
ANNEX E. FITXA PDF DEL FERRO.	79
ANNEX F. FITXA PDF DEL COBALT.	81
ANNEX G. FITXA PDF DE L'ALÚMINA.	83
ANNEX H. EQUIVALÈNCIES DIMENSIONS μm /PÍXEL (SOFTWARE ANÀLISI D'IMATGE).	85
ANNEX I. TAULES AMB LES DADES DEL CÀLCUL DEL PARÀMETRE DE XARXA DEL COURE PER AL PLA (1 1 1) I (2 2 0).	87



GLOSSARI

- ✚ bcc: sistema cúbic compacte centrat al cos. En aquest projecte s'emprarà la nomenclatura anglesa.
- ✚ BPR: Ball-to-powder weight ratio o relació de pes entre les boles i la mostra.
- ✚ BSE: Electrons retrodifosos.
- ✚ CPCM: Grup del Dept. Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica "Caracterització i Processos en Ciència dels Materials".
- ✚ DRX: Difracció de Raigs X.
- ✚ ETSEIB: Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona.
- ✚ fcc: sistema cúbic compacte centrat a les cares. En aquest projecte s'emprarà la nomenclatura anglesa.
- ✚ FWHM (Full Width at Half Maximum) : Amplada del pic a mitja alçada en un difractograma.
- ✚ ICDD (International Centre for Diffraction Data) : Organisme que publica els difractogrames patró i són emprats pels software d'interpretació de resultats d'anàlisis per DRX.
- ✚ MO: Microscòpia Òptica, Microscòpia de llum visible (VLM).
- ✚ PDF (*Powder Diffraction File*) : Fitxa patró de Difracció de Raigs X amb les dades.
- ✚ SCT-UB: Serveis Científicotècnics de la Universitat de Barcelona.
- ✚ SEM-EDS: Microscòpia Electrònica de Rastreig i Microanàlisi per dispersió d'energia.
- ✚ SM: Síntesi Mecànica (*Mechanical Alloying, Aliatge Mecànic*)
- ✚ ss: Solució Sòlida.





PREFACI

Origen del projecte

Aquest projecte sorgeix amb la il·lusió de voler controlar l'estabilitat de la mida de gra aconseguida en la Síntesi Mecànica (SM) d'un estudi realitzat anteriorment amb la mateixa pols de partida que s'ha utilitzat en aquest projecte al Departament Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica de la Facultat de Química (UB).

En aquell cas l'estudi es va centrar en la SM de la pols metàl·lica sola, sense cap tipus d'addició no metàl·lica, i amb un enfocament dirigit a l'estudi de com evolucionava el sistema metàl·lic Cu-Fe-Co cap a l'aliatge mecànic. A més, es van deduir els paràmetres òptims per al procés: tipus de contenidor i boles, a velocitat de rotació, el temps de mòlta i la relació BPR (relació de pes entre les boles i la mostra).

El present projecte final de carrera de l'ensenyament d'Enginyeria de Materials co-impartit per l'ETSEIB (UPC) i per la UB, s'ha desenvolupat al Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica de la Facultat de Química de la Universitat de Barcelona, en el sí del grup CPCM.

Motivació

La motivació de realitzar aquest projecte es centra en endinsar-se a un camp que no coneixia, la Pulvimetal·lúrgia, i més concretament, en la tècnica de la Síntesi Mecànica, que ens permet obtenir aliatges metaestables o fora de l'equilibri a través de xocs molt energètics, i aquest material és la base d'elements industrials fets de pulvimetal·lúrgia.

A més, la realització d'aquest treball, suposava treballar amb tècniques tan importants en el món de la caracterització dels materials, com són la Microscòpia Electrònica i la Difracció de Raigs X, aconseguint-ne amb això, un domini i coneixement més ampli i un guany de coneixements per poder aplicar en el meu futur professional.





INTRODUCCIÓ.

Objectius del projecte.

L'objectiu principal pel qual es desenvolupa aquest projecte és estudiar quin és l'efecte que fa l'addició d'un material ceràmic al procés de Síntesi Mecànica de la pols metàl·lica de coure, ferro i cobalt.

Amb aquest propòsit, s'obren objectius secundaris que ajudaran a poder plantejar-nos quin tipus de material estem obtenint en els diferents assaigs i com podria afectar a nivell de propietats mecàniques. Aquests objectius són:

1. Evolució de la morfologia i mida de l'agregat.
2. Evolució de la mida de cristall.
3. Evolució microestructural del sistema Cu-Co-Fe i Cu-Co-Fe-Al₂O₃.
4. Evolució del paràmetre de xarxa cristal·logràfica del coure: Aquest punt ens dóna una idea de que està succeint a nivell cristal·lí.

Abast del projecte.

L'abast comprèn les següents etapes:

- A.- Fase inicial: documentació i càlculs, disseny i planificació dels assaigs.
- B.- Fase experimental: procés de mòlta i preparació de mostres.
- C.- Fase d'anàlisi de les mostres, interpretació de resultats i càlculs.
- D.- Fase de recopilació i avaluació de resultats i conclusions.
- E.- Fase final: Redacció i exposició del projecte.



Planificació del projecte.

La planificació és una part molt important en el desenvolupament d'un projecte. Un cop es té coneixement de quin és el tema a tractar i quins són els objectius a assolir, cal fer una planificació de com i quan es realitzaran tots els estadis establerts a partir d'aquell moment. Cal tenir clar però, que depenent del tipus de projecte no és un apartat rígid, si no que pot estar contínuament sotmès a canvis, ja que segons com vagi evolucionant la posada en escena del projecte, poden sorgir motius (problemes amb tècniques, mal disseny d'experiments, ...) que facin canviar de camí per a assolir els objectius, o simplement, que segons vagin obtenint-se resultats es vegi que els objectius han de ser un altres.

En el present projecte la planificació ha estat pensada com una sèrie de moltes de sèries composicionals diferents però d'igual material base (pols metàl·lica, pols metàl·lica + alúmina) a quatre temps de mòlta fixats (3h, 8h, 10h i 16h) per tal de veure quin és l'efecte de l'addició del material ceràmic (alúmina) sobre el material metàl·lic de base (pols metàl·lica Cu-Fe-Co).

El temps de mòlta ha estat elegit partint de coneixements d'un treball realitzat anteriorment amb el mateix material metàl·lic de partida [1] on s'aconseguia una solució sòlida dels elements constituents de la pols. Coneguts els resultats d'aquest estudi, es va voler addicionar un material nou al mateix procés per a veure la seva influència sobre la disminució de la mida de partícula així com la seva estabilitat en processos posteriors (sinterització, conformat, etc), i es va escollir l'alúmina (òxid d'alumini, Al_2O_3) d'1 μm de mida de partícula, per la seva naturalesa fràgil com a material ceràmic que és. Es va decidir fer tres addicions on el percentatge d'alúmina fos baix (1%), intermig (3%) i més alt (10%), per tal de veure'n l'efecte ocasionat. Aquest contingut màxim triat es va fer en base a l'objectiu que és l'efecte sobre la matriu metàl·lica i no la fabricació d'un material compost.

Per tal de mostrar d'una manera més esquemàtica quin ha estat el plantejament del projecte, a la Figura I.1, s'ha fet una representació amb tots els estadis.



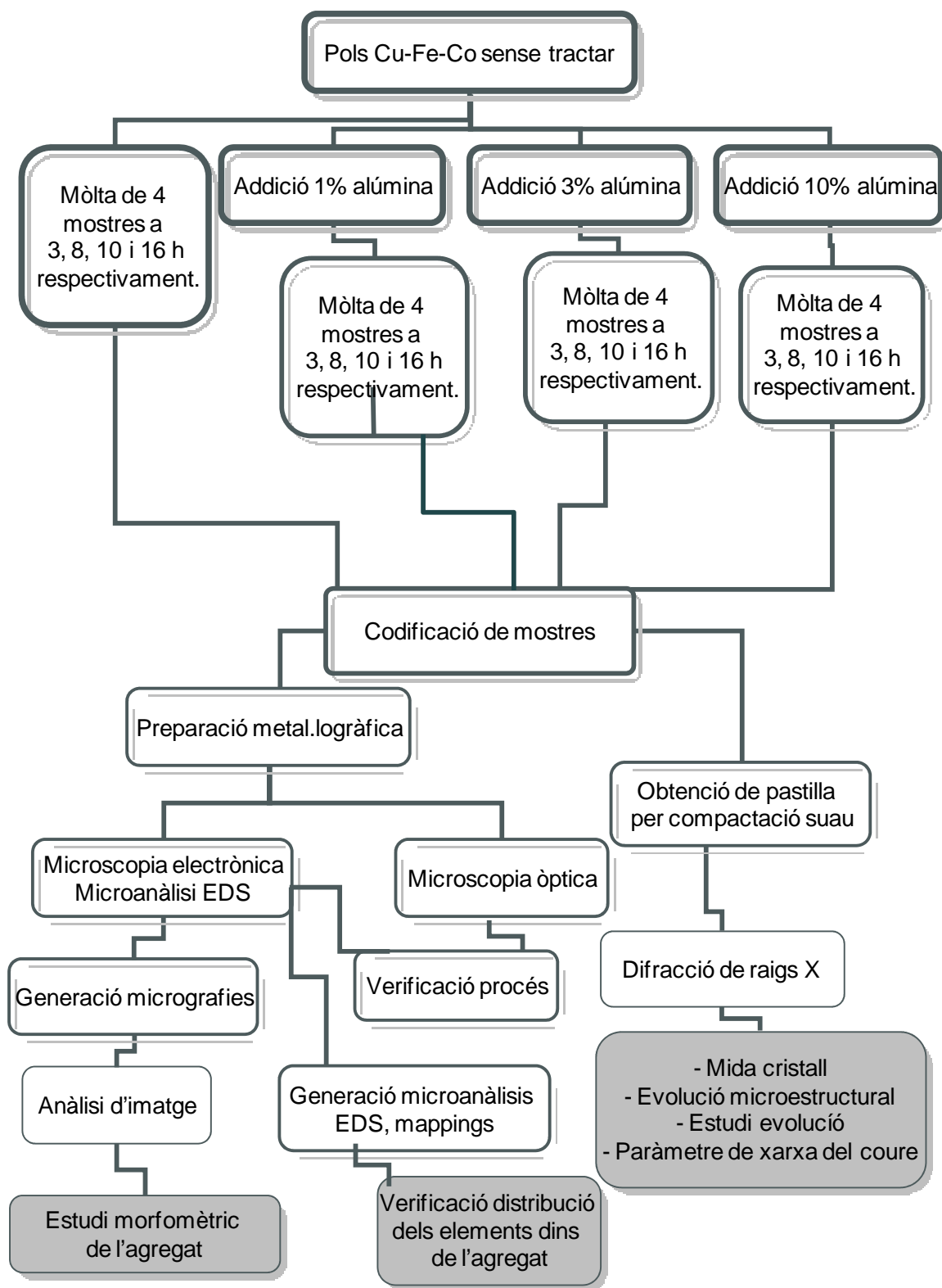


Figura I.1. Planificació dels estadis del projecte.





CAPÍTOL 1: FONAMENT TEÒRIC

1.1. INTRODUCCIÓ A LA SÍNTESI MECÀNICA.

La Síntesi Mecànica o Aliatge Mecànic és una tècnica de processament de pols que es basa en un procés de soldatge-fractura del material en un equip de molta d'elevada energia [2], i és un dels sistemes de deformació plàstica severa més apropiats per a obtenir una bona barreja de materials en pols, nous aliatges o sistemes partint tant de fases estables com no estables entre elles, també per a obtenir una reducció en la mida de partícula respecte la mida inicial [1,3, 4, 5, 6], i aconseguir materials amb dispersió d'altres fases (dispersió d'òxids) [7].

El seu inici va ser als anys seixanta a la indústria aeroespacial buscant un superaliatge de base níquel amb dispersió d'un òxid per a una aplicació en turbines de gas. Una recopil·lació molt exhaustiva dels treballs fets en SM es troba en la referència del Suryanarayana [2]. Els experiments van conduir a crear un mètode on fossin necessaris els següents requeriments, i l'evolució d'aquests va donar lloc al naixement de la SM:

- 1) Utilitzar un sistema de barreja d'elevada energia per afavorir la deformació plàstica necessària per a la soldadura en fred i estalvi de temps.
- 2) Poder partir d'una barreja de material en pols.
- 3) Obtindre un procés on la soldadura i fractura del material fos alternada per tal d'aconseguir un material amb estructura interna refinada típica de pols ben fines.

L'ús del terme "Aliatge Mecànic" [2] pot conduir a un error d'entesa segons en quin context s'empra. Com a *Aliatge Mecànic* (Mechanical Alloying, MA) s'entén el mecanisme d'obtenir un aliatge a partir d'una barreja de pols on hi ha una transferència de matèria degut al procés, en canvi, quan el procés a obtenir és una barreja homogènia del material en pols però sense cap transferència de matèria, es parla d'una Barreja Mecànica (Mechanical Milling, MM). Fet que el sistema en que es basen els dos mecanismes és el mateix, actualment s'empra la definició d'Aliatge Mecànic (Mechanical Alloying) com a terme genèric del procés, però cal tenir clar en cada cas de que estem parlant. Per aquest motiu, en el present projecte s'emprarà la variant Síntesi Mecànica, per a definir que estem en un procés on mecànicament s'obté un nou material.



El fonament mecànic del grup de tècniques englobat dins l'Aliatge Mecànic es basa en una mòlta del material a l'interior d'un contenidor amb boles que pot girar tant a favor com en contra (sistema planetari) del plat base-suport de l'aparell, i tots dos giren a elevada velocitat. Tal com s'aprecia a la Figura 1.1 corresponent a un molí de boles, tenim el contenidor amb el material sobre un plat base-suport que gira en un sentit, i el contenidor en sentit contrari; tot això produeix que les forces generades actuïn sobre les boles fent-les impactar entre elles, la pols i les parets del contenidor a una elevada energia.

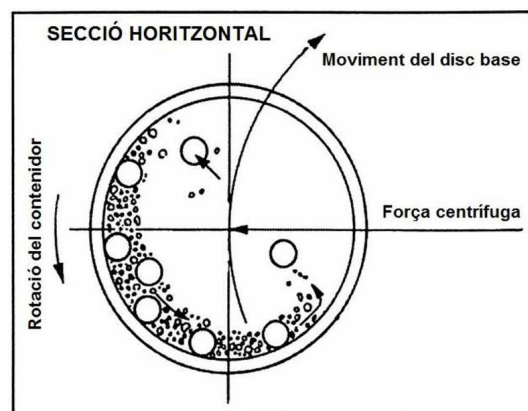


Figura 1.1. Imatge explicativa de com són els processos de rotació del contenidor i plat base del molí, i de l'actuació de la força centrífuga durant el procés de SM [2].

A la Figura 1.2a es pot observar l'esquema dels xocs entre dues boles i la pols durant el procés de mòlta. Tal com s'observa a les partícules dibuixades hi ha una direccionalitat acusada deguda a la compressió causada per l'impacte. Amb això es pot explicar la direccionalitat dels plans de compactació que es detecten a l'agregat de la Figura 1.2b, on arribat cert grau de densitat de compactació, hi ha tanta energia acumulada per les dislocacions que el material acaba trencant per aquesta zona, fet que també es pot observar a la part dreta superior de la Figura 1.2b.



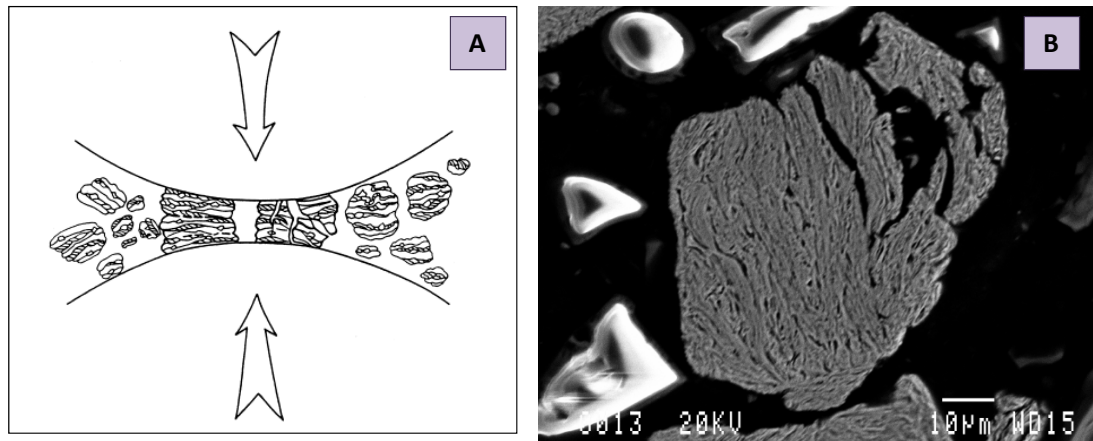


Figura 1.2. (a) Representació de les col·lisions bola-pols-bola durant el procés de SM. [2], b) Micrografia SEM d'un agregat de pols metàl·lica Cu-Fe-Co de 3 hores de mòlta, on s'aprecia la direccionalitat dels plans de compactació, i com la fractura del material es produeix resseguint-ne un.

1.1.1. Variables que afecten al procés de Síntesi Mecànica.

Per a un ús adequat d'aquesta tècnica es necessita optimitzar totes aquelles variables (que no són independents entre elles) que hi influeixen directament, i que tindran un efecte sobre la constitució del producte obtingut [8, 1, 2].

Aquestes variables són:

1) Tipus de molí.

Hi ha diferents tipus de molins (Molins de barreja, Molins planetaris, Attritors, Molins amb una sola bola de mòlta) que difereixen entre si per la capacitat, la velocitat de treball, el poder controlar la temperatura de treball, l'energia involucrada, etc.

En el nostre projecte s'ha treballat amb un Molí de boles Monoplanetari Pulverisette 6 de la casa Fritsch, on el contenidor gira sobre el seu propi eix a la vegada que orbita sobre l'eix central del plat-base. Amb això s'obté un canvi continu de direcció de les boles i material. Quan les boles pugen per la paret interna del contenidor, s'impulsen, i xoquen amb una energia superior a la dels molins de bola convencional (sistema no planetari), entre elles, el material i la paret interna del contenidor. Els processos predominants són el de fricció (fregament entre material-boles) i impacte.



2) Tipus de contenidor de mòlta.

El tipus de contenidor abarca tant la mida com el material. Cal tenir en compte que el material estarà directament relacionat amb el material que s'hagi de tractar, doncs ha de ser més resistent per a evitar-ne contaminació amb els xocs de les boles a elevada energia.

Per al projecte s'ha escollit un contenidor d'acer inoxidable AISI 304 (Fe/Cr18/Ni10) de 250 ml de volum, i ha estat rectificat interiorment per a evitar zones en L i obtenir un acabat fi (rugositat R_A de $0,5 \mu\text{m}$).

3) Tipus, mida i distribució de les boles de mòlta.

Les boles han de ser d'un material que compleixi les mateixes característiques que el del contenidor, doncs no es poden fracturar durant el procés. La mida incideix sobre l'eficiència del procés, unes boles molt petites o molt grans no podrien actuar igual sobre el material.

En aquest projecte s'ha treballat amb boles de 10 mm de diàmetre del mateix material que el contenidor, per així evitar també una possible contaminació entre boles i contenidor.

4) Temps de mòlta.

Aquest és un dels paràmetres més importants. L'elecció del temps de treball es basa en l'estudi del temps on el procés de soldatge i fractura arriba a un equilibri. Cal tenir en compte que els resultats obtinguts per al temps de treball escollit depenen del conjunt de paràmetres amb el que es treballa. Per aquest motiu un canvi en un altre dels paràmetres tindrà la seva influència sobre el resultat que s'obtingui al mateix temps, i pot requerir una nova optimització dels paràmetres de mòlta de treball.

Al projecte s'han escollit els temps de mòlta basant-se en estudis previs sobre el procés de Síntesi Mecànica del material Cu-Fe-Co. [1]



5) Velocitat de mòlta.

La velocitat de mòlta és un paràmetre molt important en el moment d'escollir el molí amb el que es vol treballar. Cal tenir en compte, que la velocitat és un paràmetre que cal optimitzar per trobar quina és la velocitat correcta per al treball. Una velocitat massa elevada (amb els paràmetres involucrats) del procés no aportaria una bona eficiència al treball (les boles anirien molt ràpides i contra les parets sense poder tocar el material) i una molt baixa, no aportaria l'energia suficient a les boles per a produir els xocs necessaris.

6) Relació BPR (Ball-to-powder weight ratio).

La relació BPR és la relació de boles mòlta a emprar amb la massa de pols a tractar. A [2] es cita que ha aquest valor ha d'estar comprès a l'interval 1:200 – 1:1. El número de boles no pot ser escollit a l'atzar ja que en augmentar aquest, augmenten els xocs bola-material-bola, i els processos succeeixen més ràpidament (influència sobre el paràmetre de temps de mòlta) per que hi ha més energia involucrada, fet que també es tradueix en una disminució de mida de partícula deguda a l'increment de xocs. La relació escollida per aquest projecte ha estat de 16:1 [1].

7) Volum de mostra emprat en relació al contenidor.

El volum màxim que es recomana per treballar no ha d'excedir el 50% del volum total del contenidor, ni ser molt petit, ja que en aquesta darrera situació, el material podria quedar al fons del contenidor i no veure's afectat per les boles durant el procés. Nosaltres hem escollit un volum de treball de boles i mostra al voltant del 15-20% del volum.

8) Atmosfera de mòlta.

L'elecció del medi on es produeix el procés és molt important, doncs si la mostra és sensible d'oxidació caldrà treballar en un medi inert per a evitar problemes d'oxidacions o contaminacions. Per aquest motiu en el nostre projecte s'ha treballat sota atmosfera d'argó ja que es tracta d'un material sensible d'oxidació per part de la contribució del ferro.



9) Ús d'agents controladors del procés.

Els agents controladors del procés són productes que s'afegeixen per a evitar una aglomeració de les partícules (evitar la formació d'agregats). En el nostre projecte no s'han emprat per evitar la contaminació que també generen.

10) Temperatura a la que es produeix el procés de mòlta.

La temperatura és un altre paràmetre clau del procés, ja que una temperatura elevada pot influir en el material, en la seva estructura a través de difusions o reaccions internes no desitjades, o d'un creixement de gra per exemple. Per a evitar problemes d'aquest tipus, s'ha treballat definint un temps de descans per a evitar un sobreescalfament de les partícules.

1.2. MECANISMES DE DEFORMACIÓ PRESENTS A LA SÍNTESI MECÀNICA.

Durant la Síntesi Mecànica (SM) d'elevada energia la pols està contínuament soldant-se i fracturant-se. En tots aquests processos hi juga un paper molt important la naturalesa de la pols, per aquest motiu per a una millor classificació dels mecanismes de deformació que hi tenen lloc, s'han creat tres agrupacions basant-se en la naturalesa del material i el seu comportament [2].

1) Sistema dúctil-dúctil.

És aquell en el que la pols presenta un comportament dúctil. Es tracta de la combinació ideal ja que durant la SM es requereix un procés de soldat i si no hi ha material dúctil, aquest no es dona.

El mecanisme d'aquest sistema es basa en la deformació de les partícules de pols en fines capes, les quals es solden per a donar estructures orientades tipus sandwich i a mida que augmenten els xocs, el material s'endureix per l'acritud generada per la deformació plàstica introduïda i les partícules acaben fracturant-se. Amb la continuació de la mòlta aquestes partícules fracturades es tornen a unir entre elles originant-se partícules resultants amb diferents orientacions internes, fins arribar finalment a un estadi d'equilibri entre soldadura i fractura. Durant tot aquest procés hi ha una disminució de la mida de partícula notable.



2) Sistema dúctil-fràgil.

Aquest sistema es dona quan el material de partida de la SM presenta materials dúctils i fràgils. En aquest cas, el material dúctil es deformarà a causa del temps de mòlta i de l'energia dels impactes de les boles, mentre que el material fràgil tendirà a fracturar-se. Amb el temps, tindrà lloc un soldatge entre les làmines del material dúctil i les partícules del material fràgil, obtenint-se una distribució d'aquest segon a la matriu del primer.

3) Sistema fràgil-fràgil.

Com en aquest sistema no hi ha material dúctil que afavoreixi el soldatge, aquest procés no hi tindrà lloc per que el predominant és la fractura. El material fràgil amb els xocs tendeix a una reducció de mida de partícula on s'hi donarà un procés de transferència de matèria degut als xocs a elevada energia i motivat per les temperatures assolides en ells.

1.3. SISTEMA METÀL·LIC Cu-Fe-Co.

Tal com s'ha dit en la definició de la Síntesi Mecànica, es tracta d'una tècnica molt útil per a poder obtenir aliatges nous a través de barreges de materials que no són estables entre ells. Aquest és el cas del material emprat per aquest projecte, una barreja de coure, ferro i cobalt emprada com a material base de moltes eines de tall.

Els sistemes binaris Cu-Co i Cu-Fe són pràcticament immiscibles. Tal com es pot observar als diagrames d'equilibri corresponents que es mostren a la Figura 1.3a (sistema Cu-Co) i 1.3b (sistema Cu-Fe) els rangs de solubilitat als dos casos és molt reduït, mentre que en el cas del sistema Fe-Co (Figura 1.3c) s'aprecia una solubilitat total per composicions similars entre ells i per sota de 700°C. Per aquest motiu el sistema Cu-Fe-Co és difícil d'obtenir en condicions d'equilibri i s'ha triat en el present projecte la tècnica de SM amb molí de boles d'elevada energia per a obtenir-lo.



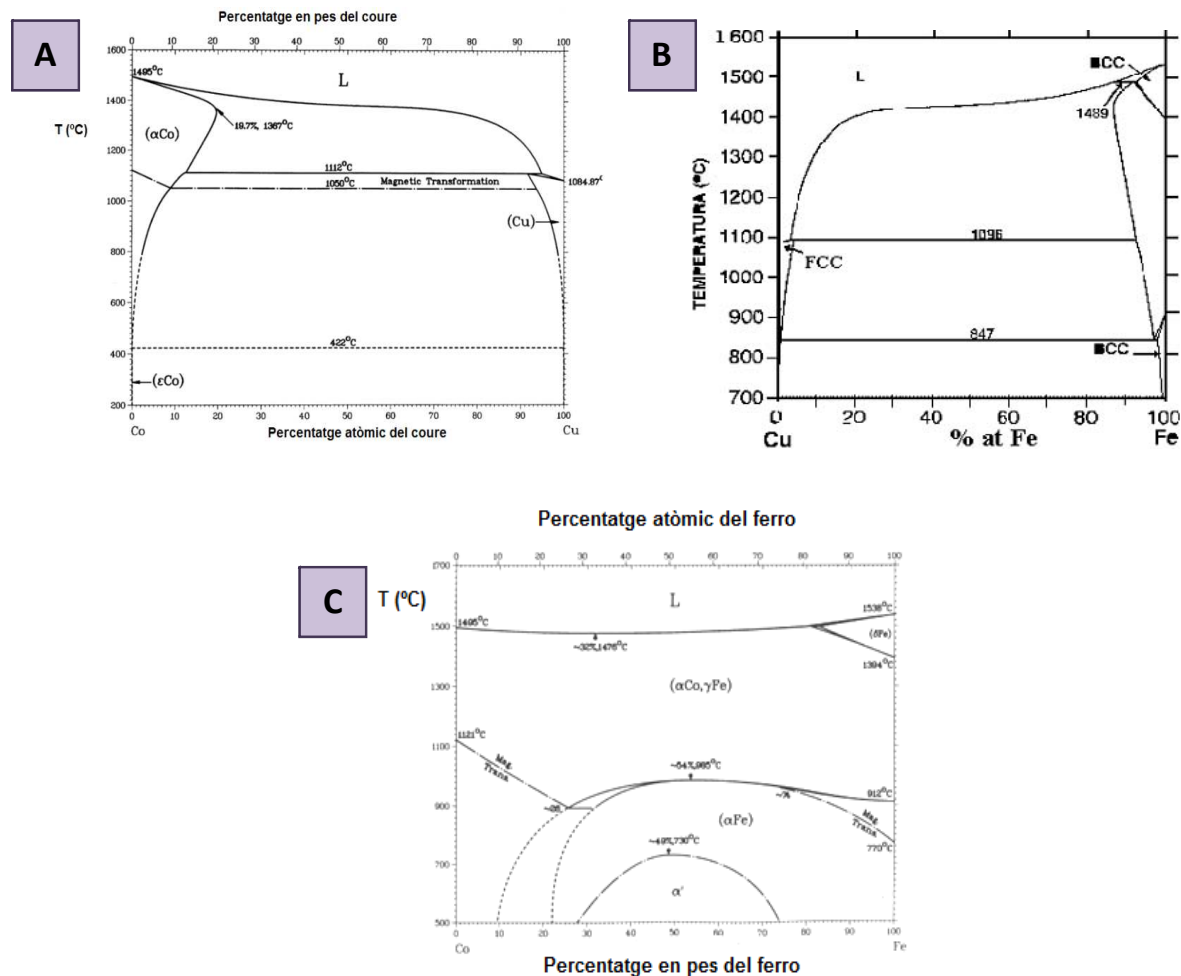


Figura 1.3. Diagrames d'equilibri, (a) sistema Cu-Co, (b) sistema Cu-Fe, (c) sistema Fe-Co.

Des del punt de vista termodinàmic, la solubilitat a temperatura ambient del sistema Fe-Co es manifesta amb l'entalpia de barreja negativa (procés exotèrmic), mentre que el sistema Cu-Co i Cu-Fe presentaran entalpies de barreja positives (processos endotèrmics) indicatius de que la solubilitat d'aquests sistemes no es dona espontàniament [9]. Tot això també ens confirma perquè cal un procés d'obtenció de l'aliatge Cu-Fe-Co com la Síntesi Mecànica per a poder unir aquests tres materials i aconseguir que es difonguin forçadament entre sí.



CAPÍTOL 2 : PROCEDIMENT EXPERIMENTAL

2.1. MATERIALS I TÈCNIQUES

2.1.1. Material

El nostre material de partida correspon a una barreja de pols metàl·lica de coure, cobalt i ferro en una relació massica de 50:25:25 i amb una puresa igual o superior al 99,99% de cada element.

La forma i mida de les partícules de cada component metàl·lic és apreciable a la Figura 2.1, on es pot observar que el coure presenta una estructura dendrítica majoritàriament (es tracta d'un coure d'origen electrolític) amb unes dimensions de partícula de 15-20 μm . Tant el cobalt com el ferro (d'origen ferro carbonil) presenten morfologia arrodonida, però el cobalt forma un conjunt de partícules petites i arrodonides de 1-2 μm ; i el ferro partícules de 4-6 μm .

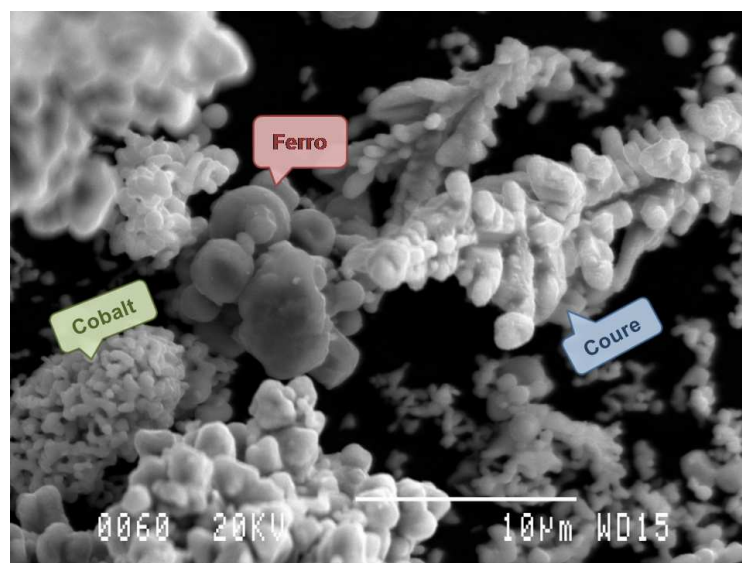


Figura 2.1. Micrografia SEM de la pols on s'aprecien els tres components de la pols.

A la figura 2.2 es mostren les microanàlisis realitzades sobre les partícules observades a la micrografia de la figura 2.1 per tal d'identificar-les. Tal com es pot veure, en cada microanàlisi hi ha una mica de contribució dels altres dos elements metàl·lics. Això és degut a que les microanàlisis s'han realitzat sobre la pols directament (no embotida ni polida), i al ser una pols amb una mida de partícula molt petita, al volum d'anàlisi hi participaren d'altres partícules.



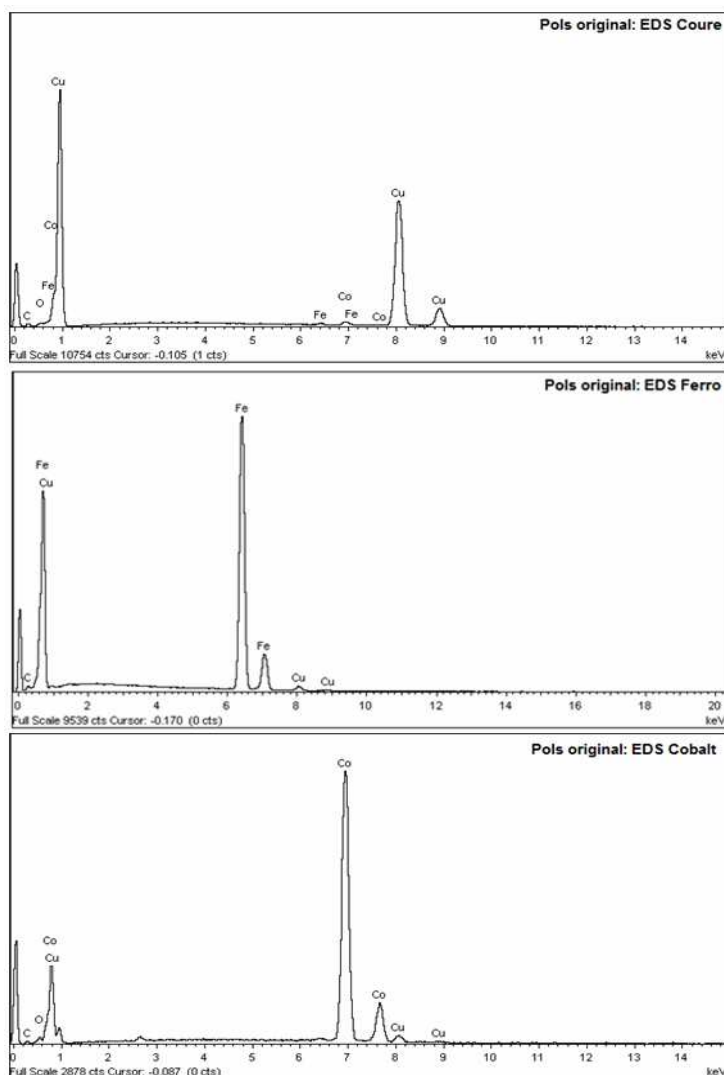


Figura 2.2. Imatges EDS obtingudes del microanàlisi realitzat sobre les tres components de la pols sense tractar de la Figura 2.1.

L'anàlisi per DRX de la pols sense tractar, anomenada "mostra 0", (Figura 2.3.a), identifica els senyals per separat de cada un dels 3 elements metàl·lics presents. Tal com s'observa comparant el difractograma amb els patrons dels elements aportats per les fitxes PDF de la base de dades del ICDD (Figura 2.3. a i b, respectivament), les fases cristal·lines que es detecten corresponen al coure (color blau) i al cobalt (color verd) ambdós amb estructura fcc i al ferro (color vermell) d'estructura bcc. Les fitxes PDF emprades per a la identificació de cada element han estat sempre les mateixes i els codis es mostren a la Taula 2.1. (Les fitxes s'adjunten als Annexos del projecte: Annex D, Annex E, Annex F).



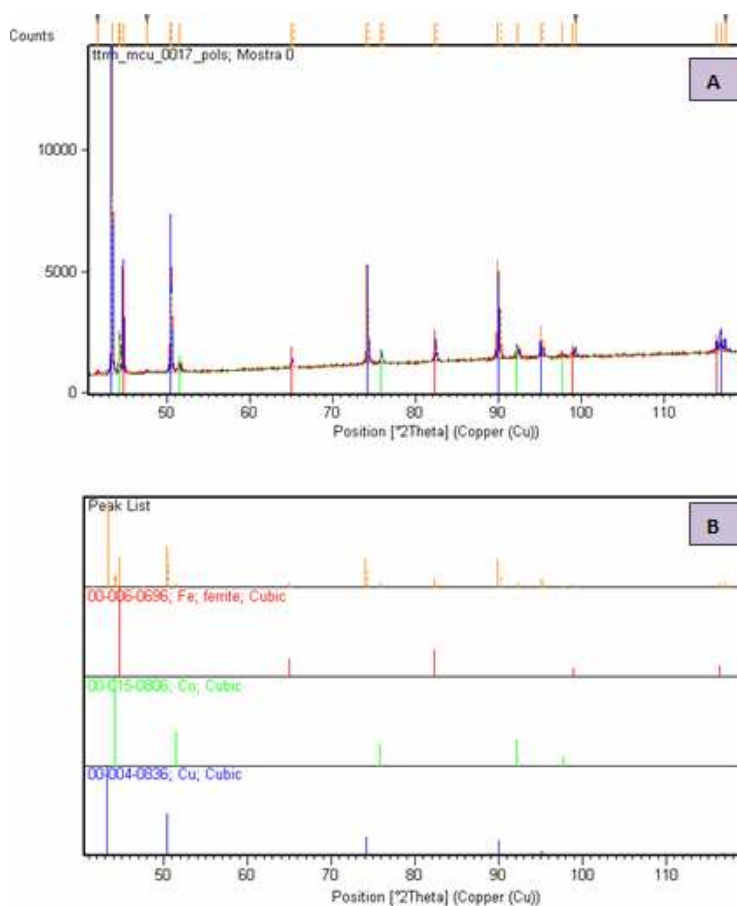


Figura 2.3.(a) Difractograma de la pols metàl·lica sense tractar, (b) Gràfic on es donen les correspondències entre els pics de la mostra (1er llistat) i els pics corresponents al ferro (vermell, 2on llistat), cobalt (verd, 3er llistat) i coure (blau, 4art llistat).

Taula 2.1. Index de correspondència entre els codis de les fitxes patrons de DRX i els elements.

CODI IDENTIFICATIU FITXA PDF	ELEMENT	SISTEMA CRISTAL·LOGRÀFIC
00-004-0836	Coure	Cúbic
00-006-0696	Ferro	Cúbic
00-015-0806	Cobalt	Cúbic
00-046-1212	Alúmina	Romboèdric



El material ceràmic escollit per a addicionar a la pols metàl·lica ha estat l'alúmina (Al_2O_3), concretament α -alúmina amb una mida de partícula d' $1\ \mu\text{m}$. A la figura 2.4 es pot observar la seva anàlisi per DRX.

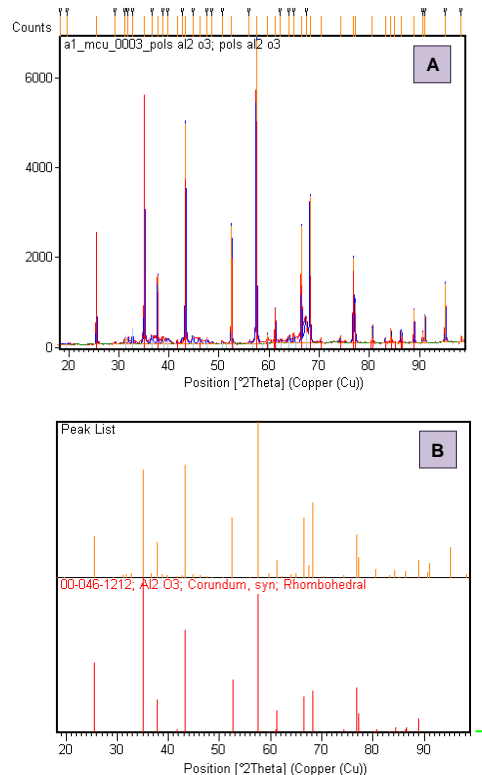


Figura 2.4. (a) Difractograma de α -alúmina, (b) Gràfic correspondència dels pics del difractograma amb el patró de α -alúmina (Fitxa PDF alúmina en Annex G).

2.1.2. Tècniques instrumentals.

Les tècniques experimentals escollides i emprades en aquest projecte són les que es citen a continuació:

2.1.2.1. Difracció de Raigs X (DRX).

La DRX és una tècnica de caracterització estructural de sòlids, on un feix de raigs X que incideix sobre la mostra a estudiar, es difracta en unes direccions i intensitats determinades, les quals donen informació sobre l'estructura cristal·lina de la mostra.

La longitud d'ona del feix que s'utilitza és de l'ordre de les distàncies interatòmiques dels àtoms a la xarxa cristal·lina, i en aquest cas, ha estat la longitud $K\alpha$ del coure ($\lambda=1,5418\ \text{\AA}$).



L'equip que s'ha utilitzat en aquestes anàlisis ha estat un difractòmetre de geometria *Bragg-Brentano PANalytical X'Pert PRO MPD θ/θ* (Serveis Científicotècnics de la Universitat de Barcelona). Les condicions escollides per a les mesures es mostren a la Taula 2.2.

Les mostres analitzades no van requerir cap tractament, ja que s'aportava el material en forma de pols i es sotmetia a una compactació lleugera al portamostres per a ser introduït al difractòmetre.

Taula 2.2. Condicions de treball DRX.

CONDICIONS EXPERIMENTALS	
Radiació $K\alpha$ del Cu [\AA]	1.5418
Voltatge tub RX [kV]	45
Intensitat tub RX [mA]	40
Ànode de treball	Cu
Escombrat $\theta/2\theta$ [$^{\circ}2\theta$]	10 a 120
mida de pas [$^{\circ}2\theta$]	0.017
temps de mesura [segons/pas]	50
Temperatura [$^{\circ}\text{C}$]	25

Els resultats s'obtenen en forma de difractograma on es poden observar els senyals de les fases cristal·lines presents al material analitzat, i són identificades pel software per comparativa amb la base de dades PDF (*Powder Diffraction File*) del ICDD (*International Centre for Diffraction Data*).

El software emprat per a la interpretació dels resultats ha estat el X'Pert Highscore Plus versió 2.2b (2.2.2), 2006, PANalytical B.V. Almelo, Netherlands.

2.1.2.2. Microscòpia electrònica de rastreig – microanàlisi acoblat (SEM-EDS).

El fonament de la Microscòpia Electrònica de Rastreig es basa en fer incidir un feix d'electrons sobre la mostra, el qual recorre la seva superfície en els eixos X i Y. El senyal obtingut es transforma en imatge de la mostra en escala de grisos a la pantalla del microscopi reproduint la mostra.

Per aquest motiu, aquesta tècnica ens dona idea de com és la mostra, la seva morfologia, dimensions, entre d'altres; degut a que dona imatges de molt bona resolució i amb una profunditat de camp molt bona.



Acoblat al SEM hi ha un sistema de microanàlisi que permet analitzar la mostra en aquella zona/punt que ens interessi (*microanàlisi*, *EDS*), o bé fer un escombratge d'una zona i obtenir una distribució a la imatge dels elements (*mapping*).

Les mostres per a poder ser analitzades han de ser conductores, per aquest motiu, segons la presentació de la mostra i la observació que es vulgui fer d'ella, necessitarà un tractament previ (embotició en reïna conductora, sputtering d'or o grafit, camins de plata, etc).

Els equips utilitzats per al projecte pertanyen als SCT-UB i són el microscopi electrònic de rastreig JEOL JSM-840 amb detector BSE d'estat sòlid i amb sistema de microanàlisi RX, INCA Energy 250 (Oxford Instruments).



Figura 2.5. Microscopi electrònic de rastreig Jeol JSM-840 [10]

2.1.2.3. Anàlisi d'imatge.

Per a la determinació de la mida d'agregat de la pols un cop tractada, ha estat necessari desenvolupar un mètode on es pogués treballar amb les imatges produïdes pel SEM.

El tractament d'imatge ha consistit en escalar les imatges SEM escollides per al seu estudi transformant la unitat de píxel que ens dona el software com a unitat de mesura, a unitat de distància real fent la correspondència adient a través del software. (Les equivalències $\mu\text{m}/\text{píxel}$ que s'han emprat es reflexen a l'Annex H.)

Les micrografies per l'anàlisi d'imatge han estat aquelles amb poblacions d'agregats, de tal manera que s'ha estudiat un número igual d'agregats per mostra, amb la finalitat de fer una estimació de la morfometria de l'agregat segons mostra i veure'n les possibles tendències.

El software emprat ha estat d'AxioVision, AxioVs40 v 4.6.1.0., 2002-2007 Carl Zeiss, Imaging Solutions GmbH, disponible al Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica de la Facultat de Química (UB).



2.1.2.4. Microscòpia del llum visible (VLM, MO).

En el present projecte, la MO ha servit per a fer unes observacions de verificació de tractaments de les mostres, però la observació per estudi de les mostres escollida ha estat la microscòpia de rastreig (SEM).

L'equip emprat ha estat un Microscopi ZEISS Axiovert 100A amb càmera Deltapix del Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica de la Facultat de Química (UB).

2.2. NOMENCLATURA DE LES MOSTRES.

Ja que l'estudi es centra en deduir què fa l'addició de l'alúmina a la pols metàl·lica durant el procés de SM, és important tenir un ventall de mostres suficients per a poder avaluar la variabilitat en cada cas. Per aquest motiu la manera d'identificar cada mostra ha d'estar decidit des d'un bon principi per evitar problemes de confusió entre el nombre de pols sotmeses a diversos tractaments.

Com els experiments es divideixen en 4 series composicionals (una sèrie de pols sola, i tres series de pols sola amb addició d'alúmina en tres percentatges diferents) s'ha assignat un nom general a cada sèrie, el qual anirà seguit d'un número corresponent al temps de mòlta. Cal dir que el temps de mòlta que figura és sempre el referit al treball real, i no als cicles (els cicles són 30 minuts de treball i 30 minuts de descans). Així, el que serien 3 hores de mòlta real, si parléssim en cicles serien 6. Els temps de mòlta amb els que s'ha treballat són 3, 8, 10 i 16 hores.

Fent les combinacions per sèrie composicional i temps de mòlta són un total de 16 mostres d'estudi i caracterització. La nomenclatura escollida es troba a la Taula 2.3.



Taula 2.3. Recull de la nomenclatura emprada a les mostres del projecte.

NOMENCLATURA SÈRIE	TIPUS DE MATERIAL	NOMENCLATURA MOSTRES
Pols no tractada	Pols metàl·lica Cu-Fe-Co	pols3, pols8, pols10, pols16
smc	Pols metàl·lica Cu-Fe-Co amb 1% Al ₂ O ₃	smc3, smc8, smc10, smc16
smcX	Pols metàl·lica Cu-Fe-Co amb 3% Al ₂ O ₃	smcX3, smcX8, smcX10, smcX16
smcY	Pols metàl·lica Cu-Fe-Co amb 10% Al ₂ O ₃	smcY3, smcY8, smcY10, smcY16

2.3. PREPARACIÓ I CONSERVACIÓ DE LES MOSTRES.

El ferro de la pols metàl·lica de partida és sensible d'oxidació alhora que tots els elements un cop processats degut a l'activació superficial provocada també ho són. Per aquest motiu tant la pols com les mostres resultants dels experiments han d'estar fora del contacte amb l'aire. Cada mostra s'ha guardat, dins d'una bossa de mostres ben identificada, en un dessecador al buit.

Per a la seva observació per SEM-EDS es preparen metal·logràficament embotint-les en calent en reïna conductora (Bakelita més grafit) i posteriorment són desbastades amb discs de paper de desbast de Carbur de silici de 600 µm i seguidament de 1200 µm. Un cop ben desbastades, es netegen amb aigua i alcohol i es poleixen. Per al procés de polit s'utilitzen suspensions de diamant de 6 µm i 1 µm respectivament. En acabar, es neteja amb aigua i alcohol la proveta resultant i s'observa al MO per a veure si ha estat ben preparada. En cas de no observar-se cap ratlla, es procedeix a l'atac químic amb una dissolució de FeCl₃ (5 g de FeCl₃, 98 ml d'alcohol i 2 ml d'HCl) durant uns 5 segons.

Per a les anàlisis de DRX es realitza una pastilla per compactació suau de la pols i no es requereix cap tractament extra.

Tant les provetes fetes per SEM i MO com les pastilles de DRX han de ser conservades en les mateixes condicions que la pols obtinguda per Síntesi Mecànica.



2.4. PROCEDIMENT EXPERIMENTAL.

El procediment experimental es basa en la mòlta de les 4 sèries composicionals, cadascuna en un contenidor diferent i ben identificat per a evitar problemes de contaminació.

Tot el procés realitzat és el mateix per a les quatre sèries. El primer pas a fer és la pesada del material metàl·lic amb cura i rapidesa per a evitar-ne una exposició llarga a l'oxígen de l'aire. La quantitat de mostra a pesar es dedueix tenint en compte la relació BPR (ball-to-powder weight ratio, relació boles de mòlta - massa de pols) de treball escollida, que ha estat de 16:1. Cal remarcar, que aquest càlcul s'ha de repetir per a cada sèrie, doncs la quantitat resultant del càlcul a pesar és de mostra, i com a mostra s'engloba tota la pols que s'hagi d'avaluar (essent pols Cu-Fe-Co sola a la sèrie de pols sola, o bé pols Cu-Fe-Co amb Al_2O_3 a la resta de sèries). També cal ressaltar que per al cas de les tres sèries amb alúmina, en anar augmentant el seu percentatge la quantitat de pols metàl·lica a pesar també anirà variant.

Un cop es té la mostra pesada, s'introdueix dins del contenidor d'acer amb les 16 boles d'acer de 10 mm de diàmetre i es tapa. Es col·loca el contenidor a la zona corresponent del molí de boles i es subjecta pel capçal que el manté fixe a la seva posició, tal com es pot observar a la figura 2.6.



Figura 2.6. Contenidor posicionat al seu lloc dins del molí. S'observa el capçal, a la part superior, que ancla el contenidor a la seva posició.

Un cop el compartiment està subjectat, es treuen els taps de les dues vàlvules de la tapa del contenidor i es fa passar una corrent d'argó per a purgar l'aire interior, deixant finalment argó al seu interior, per tal de tenir una atmosfera inert durant el procés de la SM. Un cop posats els taps de les vàlvules, es tanca el molí i es procedeix a la seva programació i posada en marxa, tal com s'indica a l'Annex A "Protocol d'ús del molí i extracció de mostra".



Per a una mateixa sèrie, sempre anirem de menys a més hores d'assaig, per tal de reduir al mínim les possibilitats de contaminació de mostra amb restes de mostres tractades més hores. Això és degut a que la mostra un cop mòlta, té una mida d'agregat força petita i per la textura que presenta, queda adherida una mica a les parets del contenidor encara que s'ha netejat en el moment de l'extracció de la mostra anterior.

El temps de mòlta de cada sèrie s'ha fixat a 3, 8, 10 i 16 hores després de resultats experimentals previs, on es van detectar canvis estructurals indicatius de la formació de la solució sòlida (ss) de Cu-Fe-Co dins de l'interval temporal 8-10 hores [1,5].

El mètode de treball és per cicles per poder alternar una fase de mòlta i una fase de repòs, així s'evita un sobreescalfament del sistema de mòlta (contenidor-boles-mostra) originat pels xocs a gran velocitat que es produeixen durant la síntesi mecànica. El sobreescalfament és un punt a tenir en compte ja que podria influir en els mecanismes d'obtenció de la mostra afectant per exemple a nivell de difusió.

Taula 2.4. Condicions experimentals de treball escollides.

CONDICIONS EXPERIMENTALS	
BPR	16:1
Medi de treball	Atmosfera inert (argó)
Velocitat de rotació plat (rpm)	300
Velocitat del contenidor (rpm)	546
Cicle de treball ($t_{\text{mòlta, min}} + t_{\text{repòs, min}}$)	30 + 30

Un cop el molí ha finalitzat el procés, s'aixeca la seva tapa i s'extreu la peça d'ancoratge del contenidor. A partir d'aquest moment cal operar amb cura. Com el material que es troba dins del contenidor és molt fi i pot arribar a produir nanopartícules cal doncs treballar amb les precaucions oportunes (mascareta de seguretat per a nanopartícules, guants, ulleres de protecció i bata), a més a més, continua sent material sensible d'oxidació. Per tot això, és preferible treballar dins d'una campana tancada d'atmosfera inert (Globe Bag Captair proveïda per Pyramide). El procediment d'extracció de la mostra es troba a l'Annex A "Protocol d'ús del molí i extracció de mostra". Finalment, només falta introduir-la dins d'una bossa per a mostres ben identificada, pesar-la per a conèixer la quantitat de mostra recuperada i desar-la al dessecador de buit.



CAPÍTOL 3. RESULTATS I DISCUSSIÓ.

La caracterització de les mostres ens aporta la informació necessària per avaluar l'objectiu d'aquest projecte : *Estudiar quin és l'efecte de l'addició d'alúmina als mecanismes d'obtenció i formació de l'aliatge mecànic Cu-Fe-Co.*

A continuació es mostren i discuteixen els resultats segons les proves i observacions realitzades.

3.1. MICROSCOPIA ELECTRÒNICA I MICROANÀLISI EDS.

A través de l'observació de la pols obtinguda a les 4 sèries composicionals, tant directament com en mostra embotida, es pot veure com el temps de mòlta és un paràmetre que influeix directament en la mida de l'agregat obtingut, apreciant-se a la Figura 3.1 una acusada disminució de la mida com major és aquest temps (sentit files). A la mateixa figura també es pot veure com l'efecte de l'addició d'alúmina (sentit columnes ascendent) influeix en la mida en desplaçar-nos cap a dalt i a la dreta, on es troba la major disminució en la mida d'agregat i aquesta correspon amb el màxim percentatge d'alúmina addicionat i màxim temps de mòlta.



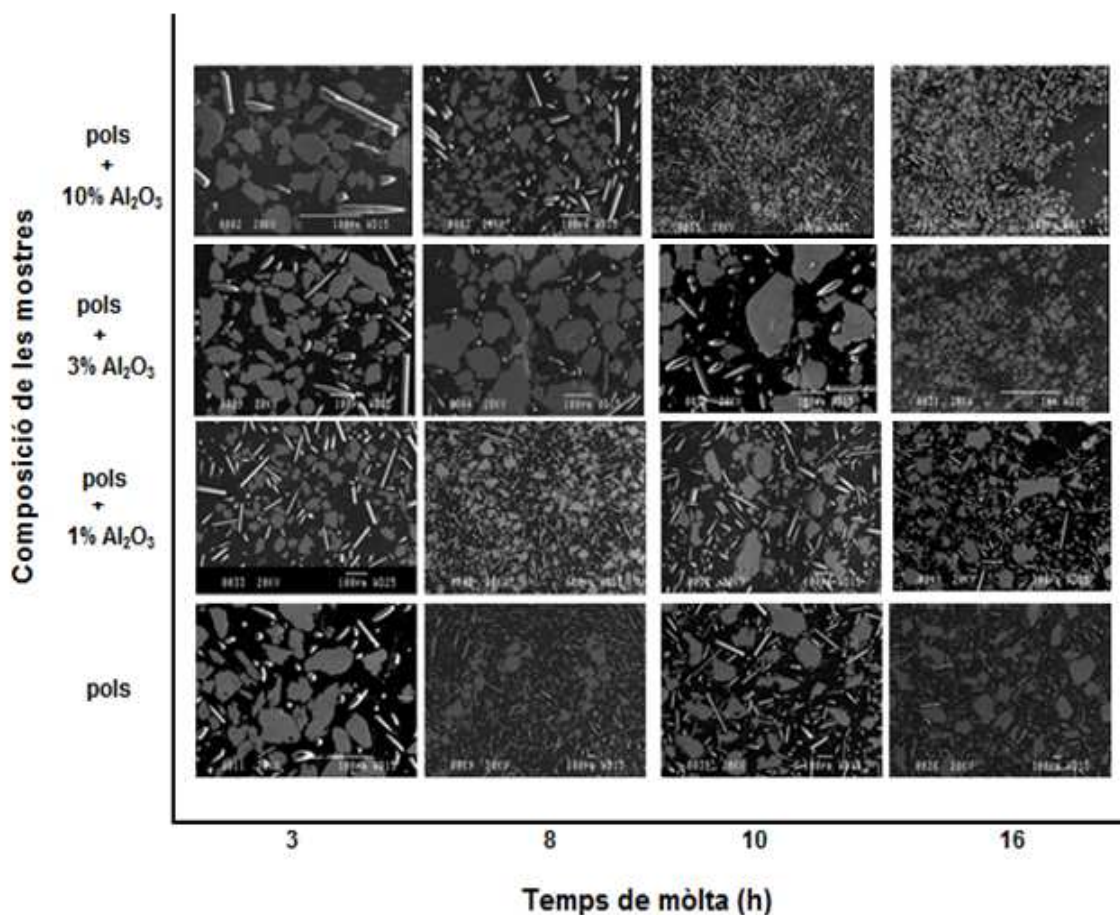


Figura 3.1. Muntatge de micrografies SEM (obtingudes amb els mateixos augments) de mostra de pols tractada per a totes les hores de mòlta i sèries composicionals.

Des del punt de vista composicional, s'extreu que el contingut en alumina present afecta també a la mida de l'agregat resultant. A més percentatge d'alúmina present a la mostra, la mida de l'agregat disminueix, tal com es pot observar a través del muntatge de micrografies de la Figura 3.2 (obtingudes per SEM amb els mateixos augments). En aquesta figura estan representades les 4 sèries composicionals (creixent en el contingut d'alúmina de la A a la D respectivament) processades durant 10 h de mòlta.



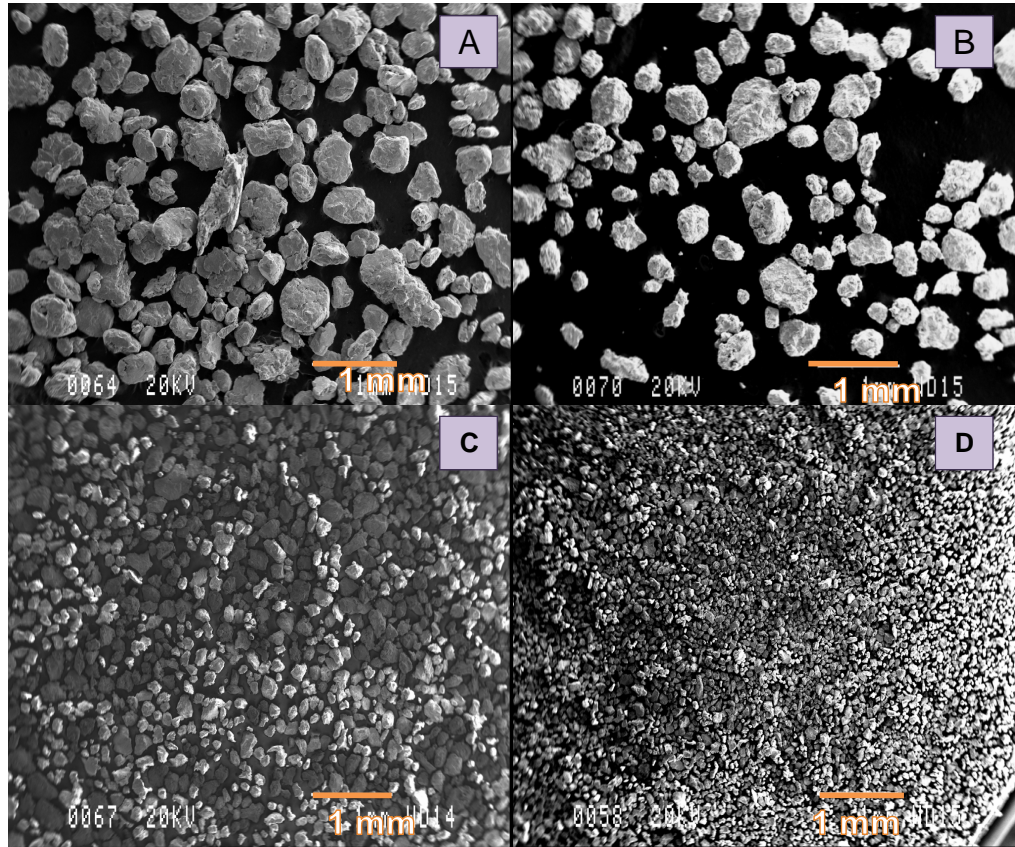


Figura 3.2. Muntatge de micrografies SEM per a un temps de 10 h de mòlta, (a) pols sola, (b) pols + 1% alúmina, (c) pols + 3% alúmina, (d) pols + 10% alúmina.

El per què hi ha una disminució de mida associada al percentatge d'alúmina, es pot raonar des del punt de vista que l'alúmina com a material ceràmic, és un material dur i fràgil, i les seves partícules es fracturen i s'afinen sense deformar-se durant el procés de la mòlta, alhora queden atrapades entre les partícules metàl·liques sense difondre. Aquestes partícules actuen bloquejant la deformació de l'agregat. Per aquest motiu actua com una barrera a la deformació plàstica severa resultant del procés de la Síntesi Mecànica, i és fàcil observant-ne partícules a l'interior dels agregats. Una mostra d'això es pot veure mitjançant la tècnica dels electrons retrodifosos (BSE) del microscopi electrònic de rastreig, Figura 3.3b, on es ressalta en color més fosc la composició de pes molecular més lleuger, en el nostre cas, l'alúmina, que es veu com a punts negres a l'agregat, la matriu metàl·lica del qual és blanca.



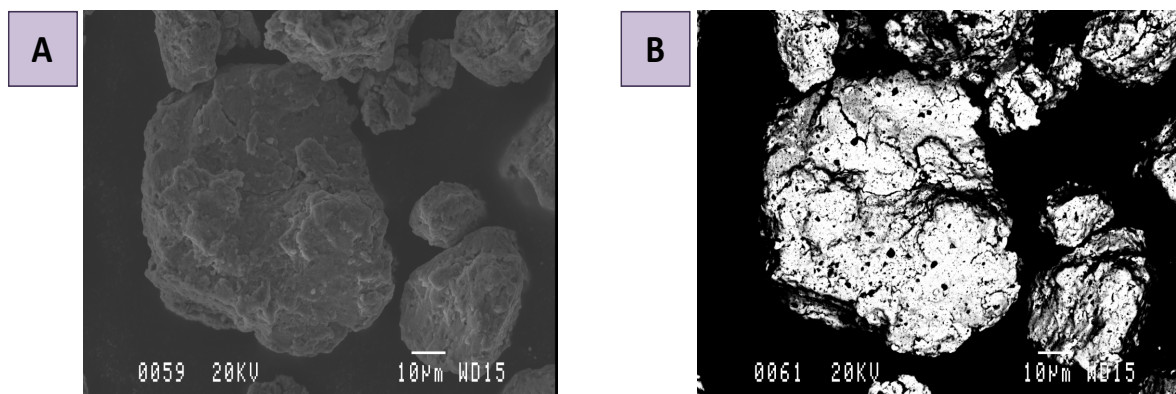


Figura 3.3. Micrografies SEM de la pols sense embotir amb un 10% d'alúmina i 3 h de mòlta, (a) micrografia SEM de la pols, (b) micrografia-BSE de la mateixa pols. Es poden observar els punts negres de α -alúmina.

Tot això en conjunt, afavoreix que es produeixi un canvi en el mecanisme predominant del procés. Inicialment, amb la pols metàl·lica sense adició d'alúmina, el procés predominant és el de soldatge, fet que es pot observar amb l'aspecte de plasticitat i fluència del material obtingut (a la Figura 3.4a) on les superfícies dels agregats són pràcticament llises. En canvi, quan s'hi afegeix l'alúmina (Figura 3.4b) degut a actuar com a barrera de la deformació plàstica, les dislocacions generades dins dels grans pel procés no es poden bellugar amb facilitat en el material i es queden anclades, resultant en un augment de la fragilitat del material fins fracturar-se. El fet d'obstaculitzar la deformació plàstica origina que els agregats presentin una superfície poc llisa i amb efecte de poca plasticitat.

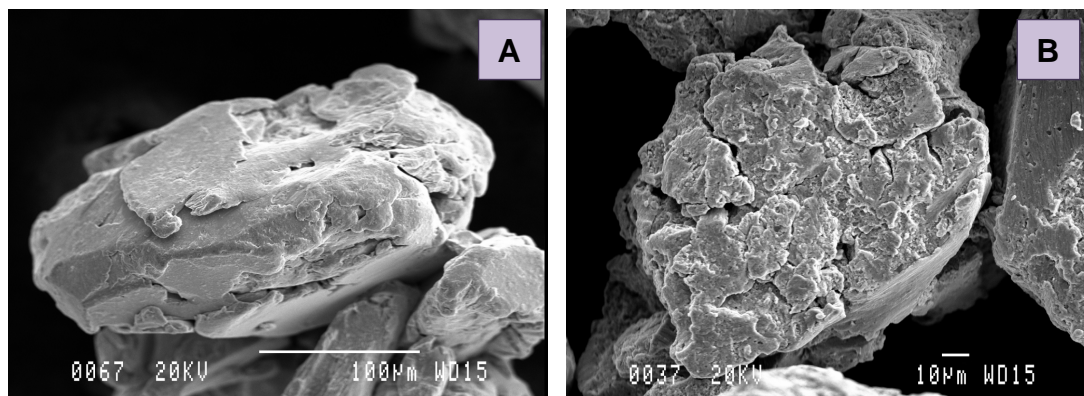


Figura 3.4. Micrografies SEM de pols sense embotir, (a) pols sola amb 10 h de mòlta, (b) pols amb un 3% d'alúmina a 10 h de mòlta.

Aquest procés de fragilització es dona en totes les sèries on hi ha alúmina addicionada mostrant una certa proporcionalitat en el temps dins d'una mateixa sèrie composicional, tot i que sembla predominar la relació amb la proporció d'alúmina en el conjunt de totes les sèries. L'efecte del temps per a una mateixa sèrie es pot observar al muntatge de



micrografies SEM per a la sèrie smcY (10% alúmina) de la Figura 3.5 on es senyalen amb les fletxes vermelles les diferents zones de fractura de l'agregat.

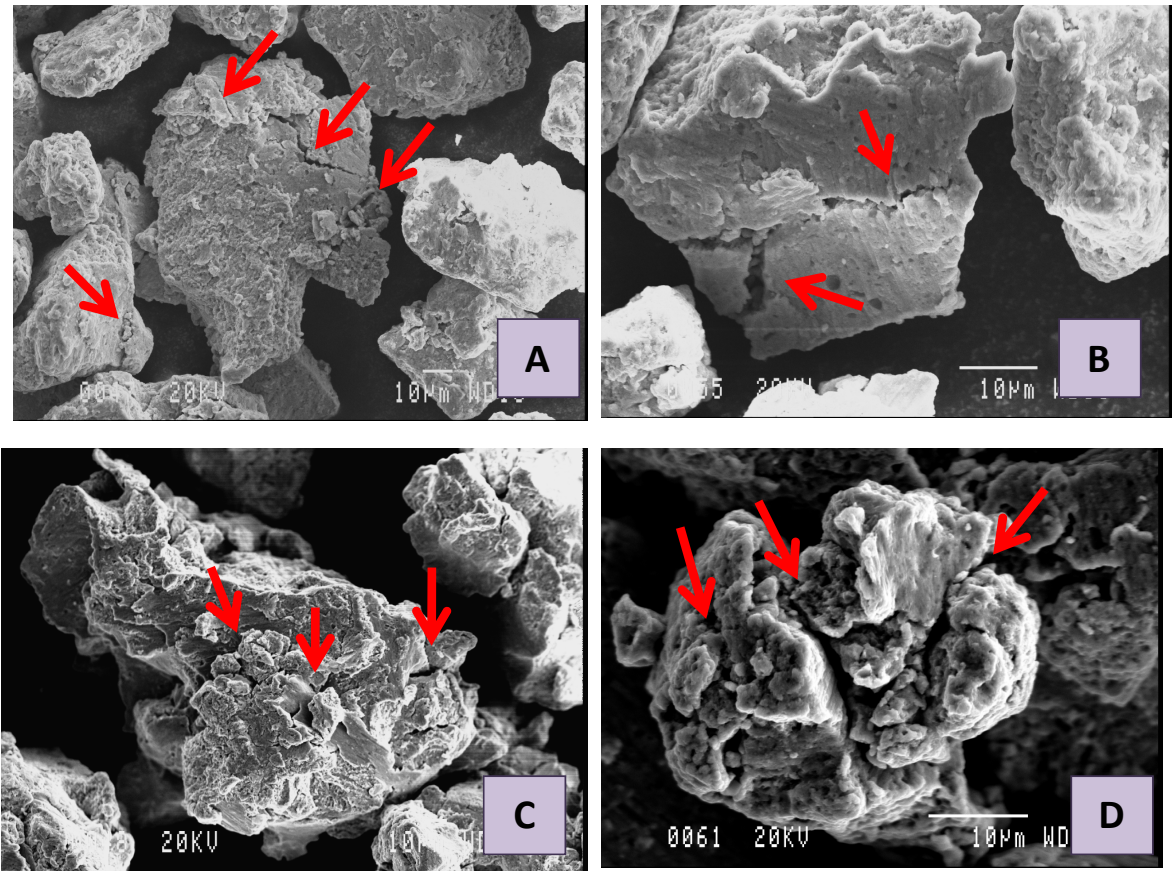


Figura 3.5. Micrografies SEM de pols + 10% alúmina sense embotir, (a) 3 h de mòlta, (b) 8 h de mòlta, (c) 10 h de mòlta, (d) 16 h de mòlta. Les fletxes vermelles senyalitzen les zones de fractura.

Per veure l'efecte sobre el progrés en les microesquerdes de les partícules ceràmiques sobre la matriu es presenta la Figura 3.6, on es pot apreciar com una esquerda avançant en la part metàl·lica, en arribar a la partícula ceràmica progressa per la interfase metall-ceràmic contornejant la partícula diversificant-se i avançant per la matriu.



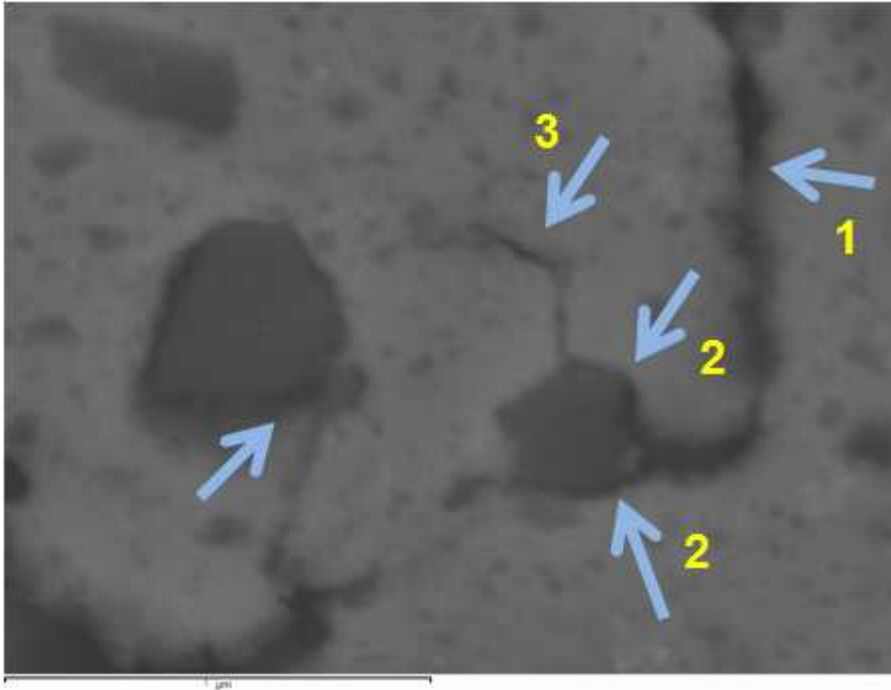


Figura 3.6. Micrografia SEM de la mostra smcY8 (10% alúmina i 8 hores de mòlta), on es pot observar com la matriu de coure es fractura resseguint les partícules d'alúmina. La fletxa 1 indica l'esquerda primària la qual en arribar a la partícula d'alúmina (part fosca) la rodeja i es ramifica en dues esquerdes més (fletxes 2) i continua propagant-se per la matriu (fletxa 3).

Per apreciar la distribució dels components del sistema Cu-Fe-Co-Al₂O₃ (*mapping*), es mostra a la Figura 3.7, una micrografia de pols processada 8 h de mòlta amb un contingut d'alúmina del 10% (mostra smcY8).



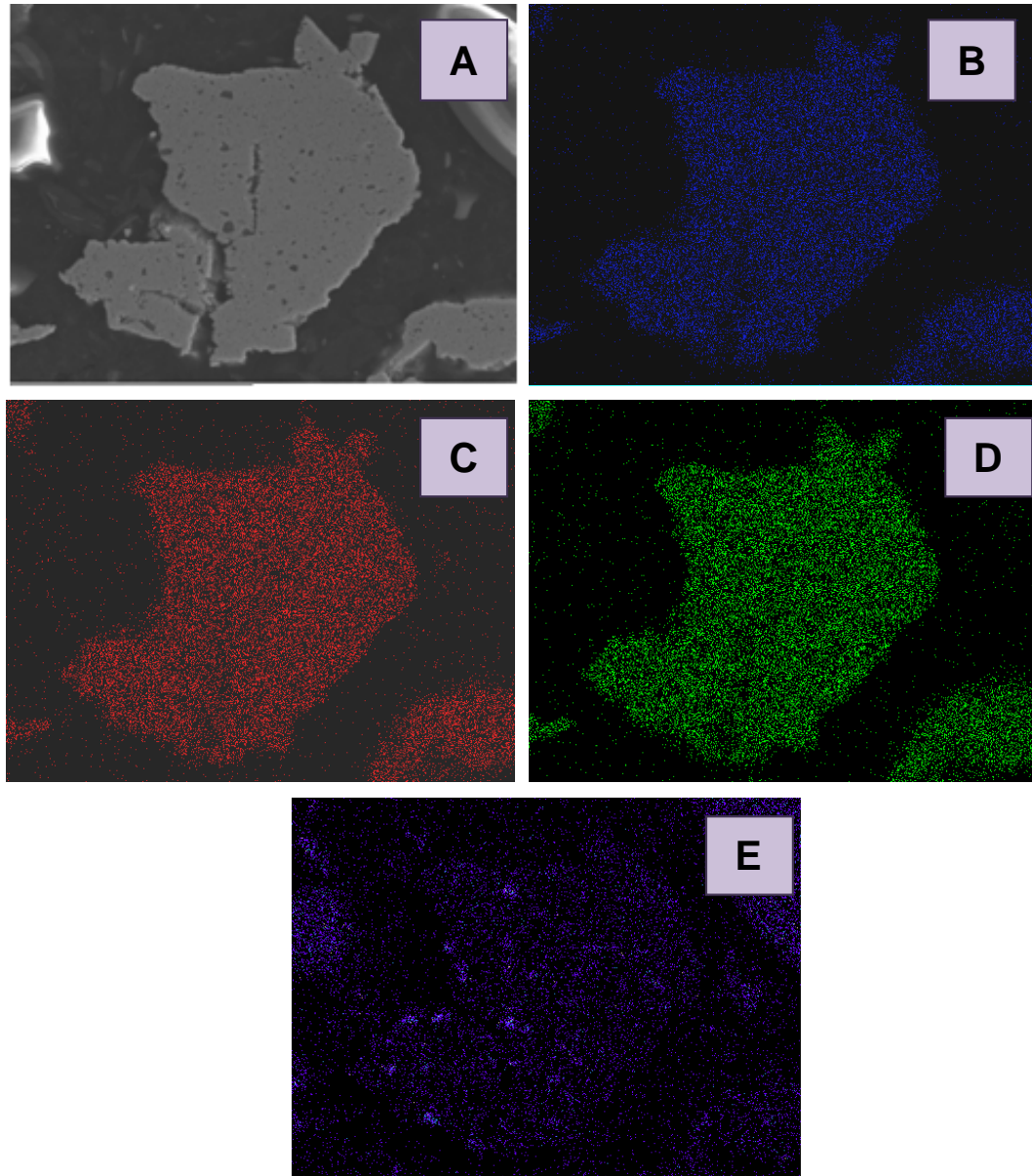


Figura 3.7. Mapping de la mostra smcY8 (8 h de mòlta i 10% alúmina), (a) micrografia de l'agregat, (b) imatge de la distribució del core, (c) imatge distribució del ferro, (d) imatge distribució del cobalt, (e) imatge distribució de l'alumini (procedent de l'alúmina).

3.2. MORFOMETRIA DE L'AGREGAT.

Tal com s'ha anat apreciant al llarg de totes les observacions de la pols obtinguda en totes les sèries, hi ha una tendència dels agregats a adquirir una morfologia més equiaxial a mida que augmenta el temps de mòlta i el percentatge en alúmina; i s'ha volgut avaluar aquesta tendència.



La quantificació de la forma és un dels recursos pel qual s'empra més l'Anàlisi d'Imatge on un dels principals problemes és la manca d'un sistema universal i ben definit per a fer-ho, degut a que en aquest procés de SM la forma i la mida estan relacionades [11]. Cal remarcar que en el nostre estudi de la morfometria s'ha realitzat en dues dimensions, ja que s'ha partit de les fotografies poblacionals obtingudes per SEM tal com s'ha comentat a l'apartat del present projecte on s'ha descrit la tècnica de l'Anàlisi d'Imatge emprada.

Tal com Wojnar et al [11] indica, és difícil fer un estudi de la morfologia adequat. És necessari crear uns nous paràmetres que siguin sensibles als canvis de forma, són els anomenats “**Factors de forma**” (*Form factors o Shape factors*), on la majoria dels cops són emprats per a focalitzar l'estudi morfomètric respecte el punt de vista de la desviació del model ideal, on per a partícules el cercle sol ser el més emprat en dues dimensions.

Els tres models que es basen en la distorsió respecte el cercle es poden observar a la figura 3.8a, i d'adalt a baix són: el Model Elongacional, el Model Irregular i el Model Composicional. Per al nostre càlcul s'ha emprat el Model Composicional [11, 12], ja que és el que engloba les desviacions presents als altres dos models i que ens afecta a les nostres partícules, degut a que tendim a un arrodoniment però tenim allargament i desviació de la circularitat segons el cas.

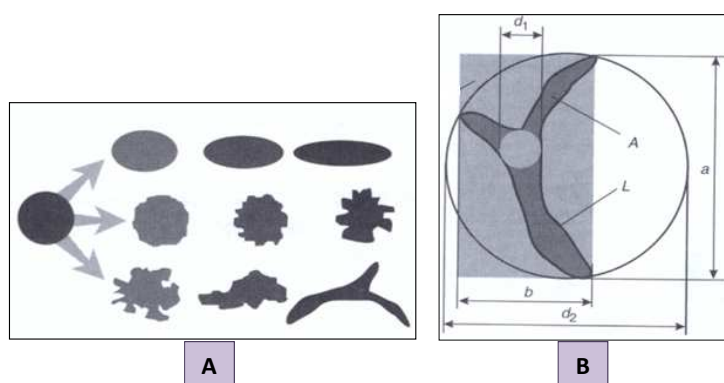


Figura 3.8. (a) Els tres models de distorsió del cercle perfecte, d'adalt a baix: Model Elongacional, Model Irregular i Model Composicional, (b) Identificació dels diàmetres màxims inscrit i circumscrit necessaris per al càlcul del factor de forma. [11]

Per a l'aplicació del Model Composicional és necessari el càlcul del factor de forma f_3 , el qual es basa, segons l'equació 3.1 [11], en la relació dels diàmetres d_1 i d_2 , que es corresponen amb els màxims diàmetres inscrit i circumscrit respectivament a l'agregat, tal com es pot observar a la Figura 3.8.b.

$$f_3 = \frac{d_1}{d_2} \quad (\text{Eq. 3.1})$$



El factor de forma f_3 compren els valors entre 0 i 1, essent la unitat quan és un cercle perfecte [11]. Per a una millor representació dels resultats, s'han creat els següents tres intervals de factor f_3 :

0-0,4 : cert grau d'allargament de l'agregat.

0,4-0,8 : agregat irregular.

0,8-1: tendència a cercle perfecte.

Les representacions que es mostren a la figura 3.9 s'han fet per temps de mòlta, de tal manera que és més fàcil la comparativa a mesura que va augmentant el temps i a la vegada, dins d'un mateix temps, es pot veure quin és l'efecte de la presència de l'alúmina.

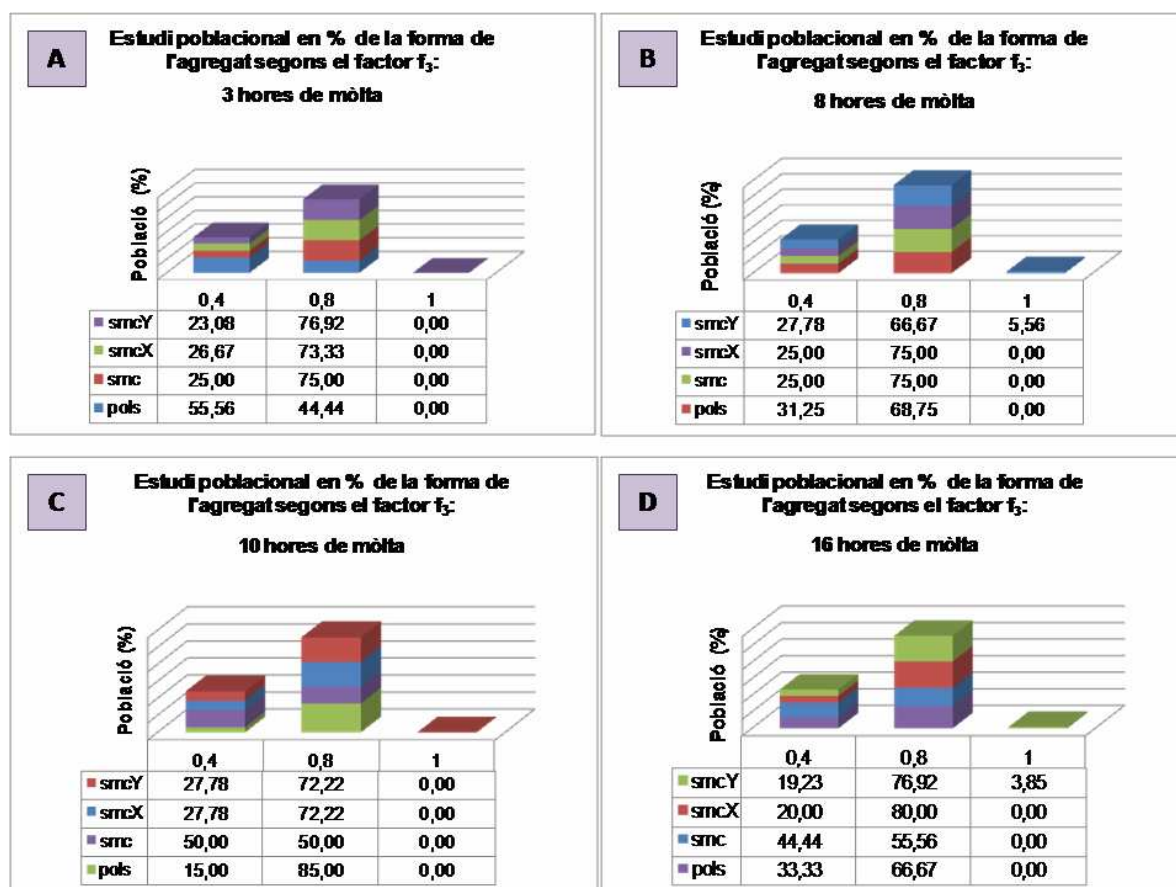


Figura 3.9. Representació del factor de forma f_3 segons el temps de mòlta i dins de cada temps es pot observar el comportament de les 4 sèries composicionals, (a) per a 3 hores, (b) per a 8 hores, (c) per a 10 hores, (d) per a 16 hores.

Avaluant els resultats de la Figura 3.9, fixant-nos en els 4 temps de mòlta, es pot dir que hi ha un desplaçament del factor f_3 cap a l'interval 0,8-1 a mida que el temps augmenta. Si



aquesta observació es fa dins de cada temps, el desplaçament cap a l'interval 0,8-1 és més evident com més alúmina hi ha en el sistema. Així, per al temps de 3 hores de mòlta (Figura 3.9a) es pot apreciar com a la sèrie de la pols tant l'interval de f_3 0-0,4 com el 0,4-0,8 presenten una població força similar, mentre que en anar desplaçant-nos cap a percentatges d'alúmina superiors, aquests dos intervals estan cada cop més descompensats, observant-se un augment de comptes cap al 0,4-0,8 molt evident. Si es repeteix dins de la resta de temps de mòlta, es pot veure com passa exactament el mateix, arribant a les 16 hores a tenir una població d'un 3,85% a l'interval de f_3 0,8-1 a la sèrie smcY (10% d'alúmina), mentre que a la sèrie de la pols sola només s'observa una major tendència cap a l'interval f_3 de 0,4-0,8 però sense arribar a tenir població a l'interval 0,8-1.

De tots aquests resultats, es pot concloure que tant el temps de mòlta com la presència de l'alúmina són dos factors molt importants i incidents en la morfometria dels agregats obtinguts, però s'observa que és potser el percentatge d'alúmina el paràmetre predominant en aquest cas, ja que analitzant les quatre sèries composicionals per a un mateix temps de mòlta, s'evidencia com el desplaçament cap a l'interval que marca la tendència a l'arrodoniment és sempre molt superior en els casos on hi ha alúmina.

3.3. DIFRACCIÓ DE RAIGS X.

La Difracció de Raigs X és una tècnica amb moltes aplicacions. En aquest projecte s'ha emprat per a avaluar diferents aspectes a partir de paràmetres obtinguts a les anàlisis de les mostres. Els punts que s'han tractat es centren en:

- 1) en la informació que ens aporten els difractogrames respecte l'evolució de les fases cristal·lines del sistema Cu-Fe-Co amb la SM durant els diferents temps de mòlta i la possible variació induïda per les addicions de l'alúmina.
- 2) a nivell microestructural del material, estudiant la variació del paràmetre de xarxa i de la mida de cristall del coure durant el procés als diferents temps i en les quatre sèries composicionals per tal d'establir un patró de comportament.

3.3.1. Evolució microestructural del sistema.

En aquest apartat s'ha volgut avaluar com és l'avenç del sistema Cu-Fe-Co cap a la formació d'una solució sòlida obtinguda a través de la SM. Per això s'ha procedit a estudiar el comportament amb el temps i addició d'alúmina, de les fases cristal·lines dels metalls.

El coure, ferro i cobalt donen tres grups de senyals identificatives al difractograma un cop es coneix sota quina estructura cristal·logràfica es presenta. Tal com s'ha dit anteriorment



durant la presentació de la pols metàl·lica de la qual es parteix, el coure i el cobalt presenten una estructura cúbica centrada a les cares (fcc) mentre que el ferro és una estructura cúbica centrada en el cos (bcc).

Vist que el temps de mòlta i el percentatge d'addició d'alúmina són els dos punts que majoritàriament afecten a l'obtenció de la solució sòlida Cu-Fe-Co s'ha procedit a avaluar la incidència d'aquests dos punts per separat. A la figura 3.10 es veuen els difractogrames classificats per sèries composicionals (Figura 3.10. a, b, c, d), desplaçant-se dins de cadascun d'ells es poden observar els canvis deguts únicament al temps de mòlta.



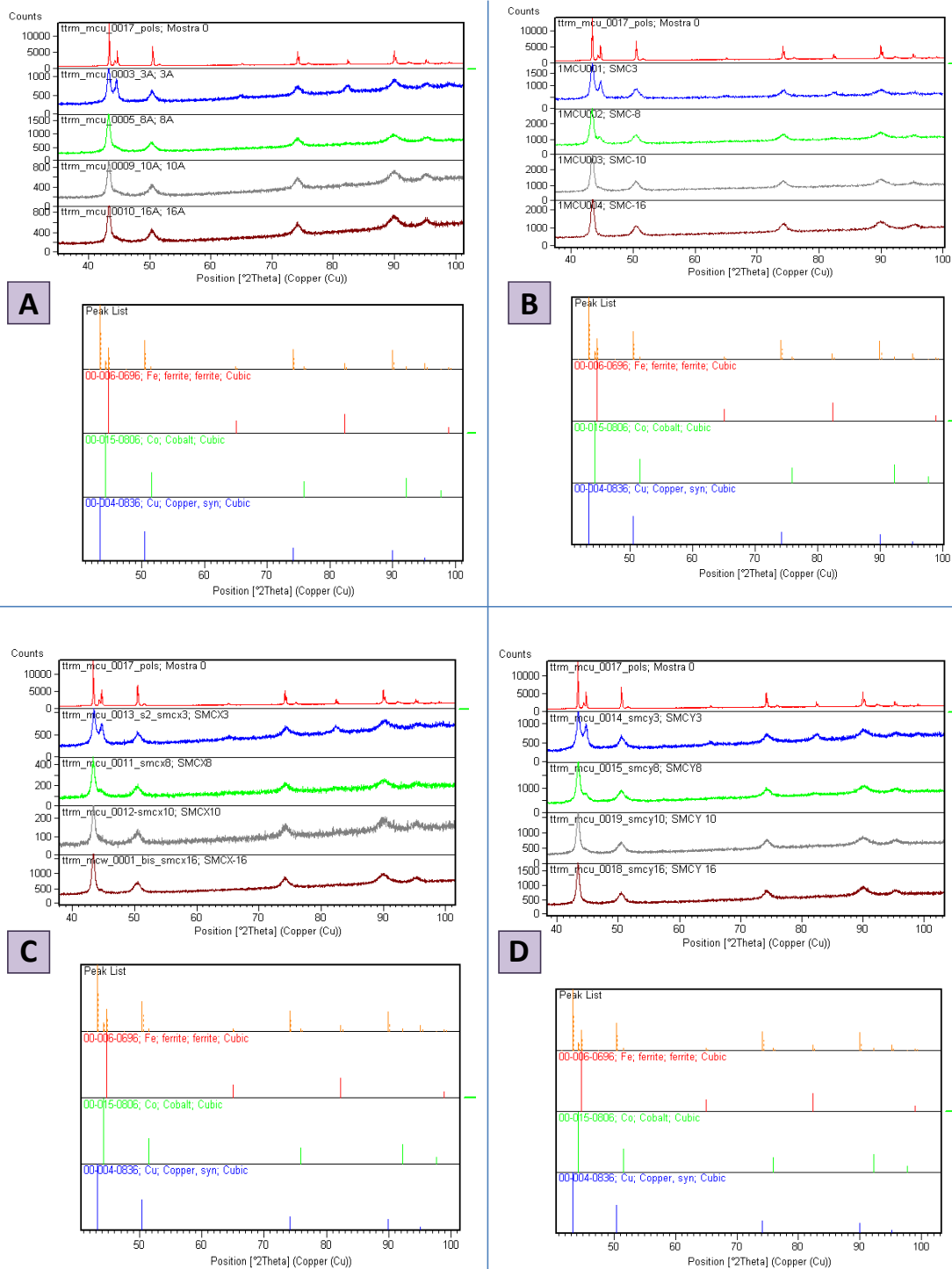


Figura 3.10. Representació de l'agrupació de difractogrames d'una sèrie composicional per a cada temps de mòlta amb els patrons dels tres compostos metàl·lics , (a) agrupació per a la pols sola, (b) agrupació smc (1% alúmina), (c) agrupació smcX (3% alúmina), (d) smcY (10% alúmina).



A la figura 3.10a es troba la representació per a la sèrie de la pols sola, la qual és la que ha estat avaluada en altres estudis [1]. Si ens fixem en els difractogrames d'adalt a baix, els trobem ordenats començant per la "mostra 0" (corresponent a la mostra metàl·lica sense tractar) i finalitzant amb la mostra de 16 hores de mòlta, ordre en el qual s'ha d'apreciar la variació dels pics. El pic majoritari i principal en tots els difractogrames de totes les sèries, és el que correspon al pla (1 1 1) del coure (element que forma la matriu de la solució sòlida) amb un 100% d'intensitat i que es troba al voltant dels 43°.

Tornant a la sèrie de la pols, es pot comprovar com a la mostra 0 aquest pic té una contribució doble i com en anar avançant les hores, va perdent-la fins convertir-se en un d'únic. Per a interpretar millor, s'adjunta sota cada agrupació de difractogrames, la representació dels patrons metàl·lics per a poder identificar-los. S'observa com la transformació del pic doble en simple es dona per una desaparició gradual de la contribució del ferro i del cobalt, fets que també s'observen per la desaparició de la resta de pics que donen aquests elements (pics a 65° i 83° aproximadament per al ferro i de 75° i 93° aproximadament per al coure). Aquestes desaparicions són degudes a la introducció dels dos elements en el sí de la matriu aportada pel coure. Observant molt detalladament la contribució del cobalt a la mostra 0, es pot apreciar com els pics a unes posicions 2-theta d'uns 44°, 52°, 75° i 93° al pas a les 3 h de mòlta ja no s'aprecien, mentre que les contribucions del ferro bcc encara sí; això confirma els resultats aportats per [1] on es cita que el primer element en entrar a la xarxa del coure és el cobalt, i ho fa a un temps inferior a les dues hores de mòlta.

Les senyals del ferro bcc a les 8 h de mòlta gairebé no s'aprecien, encara que al pic a una posició 2-theta de 43° se'n detecta un lleuger punt a la dreta, indicatiu de que encara no ha desaparegut del tot el pic que s'hi trobava anteriorment. Aquest comportament del ferro també ens confirma el trobat a [1] on es cita que el ferro bcc passa a estructura fcc abans de les 8 hores de mòlta i que superat aquest temps, ja només s'evidencien els pics originats per la matriu fcc del coure.

A continuació l'estudi es centra en la comparativa de les quatre sèries composicionals dins d'un mateix temps de mòlta (Figura 3.11.a, b, c, d). Un cop vista la comparativa per sèrie composicional què succeeix a cada temps, ara es vol observar si hi ha un canvi notable per a un mateix temps a les quatre sèries composicionals. Si es miren detalladament les quatre agrupacions (Figura 3.11.a, b, c, d) es pot apreciar com els processos donats a un temps determinat, es dona igualment a les quatre sèries, detectant-se un canvi cap a intensitats superiors (*escala de comptes*) dels pics per a les sèries alumíniques respecte la sèrie de la pols, i manifestant-se a les 8 h de mòlta (Figura 3.11b) un endarreriment lleuger de l'entrada del ferro a la xarxa del coure. A nivell d'afectació sobre la difusió del cobalt no es detecten canvis visuals als difractogrames, fet que podria indicar que ja que la seva difusió es fa a un temps de mòlta baix (inferior a 3 h), l'efecte de l'alúmina sobre els mecanismes de la SM encara no ha tingut lloc.



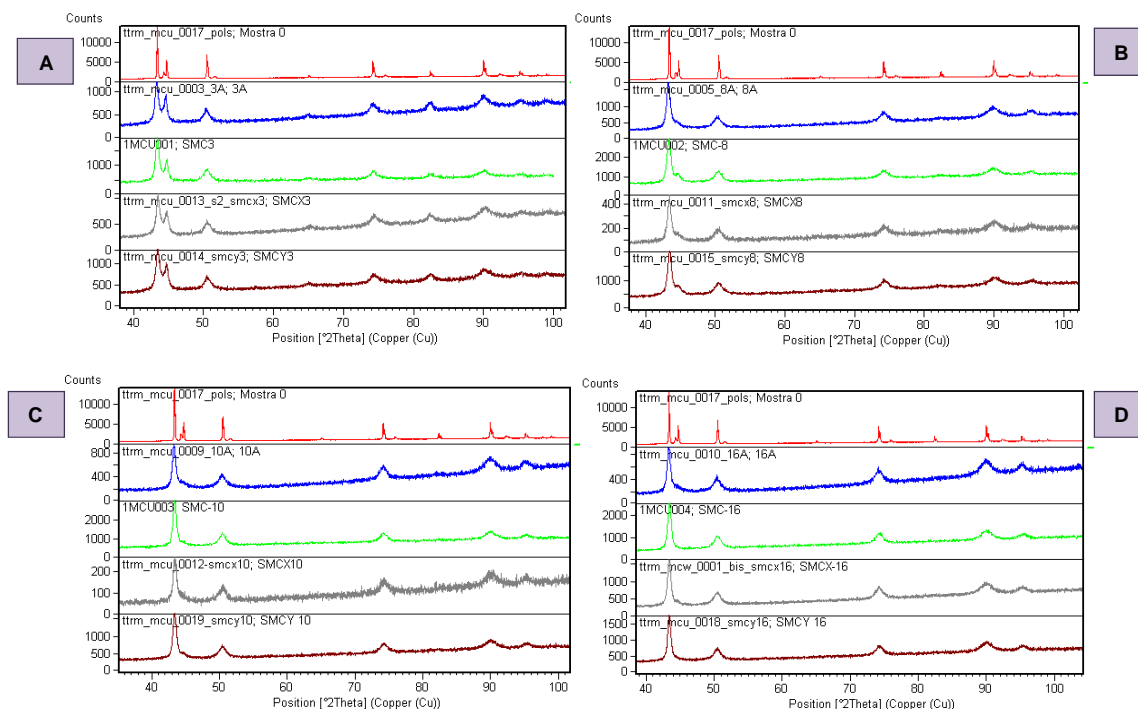


Figura 3.11. Representació de l'agrupació de difractogrames per temps de mòlta de les quatre sèries composicionals, (a) agrupació per a 3 h de mòlta, (b) agrupació per a 8 h de mòlta, (c) agrupació per a 10 h de mòlta, (d) agrupació per a 16 h de mòlta.

L'endarreriment de l'entrada del ferro a la xarxa del coure es pot veure millor amb un detall dels difractogrames de la zona del pic posició 2-theta a 43° per a un temps de 8 h (Figura 3.12), on s'aprecia un lleuger pic doble a les sèries alumíniques mentre que a la sèrie de la pols sola només mostra un pic i un lleu abultament.

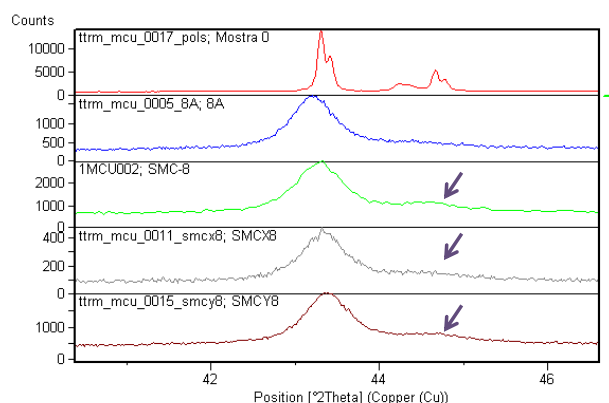


Figura 3.12. Detall del pic posició 2-theta a 43° per a un temps de mòlta de 8 h, on d'adalt a baix es presenten la pols sense tractar, la pols sola, smc (1% alumina), smcX (3% alumina) i smcY (10% alumina).



Les conclusions que s'extreuen és que el cobalt és el primer element en entrar a la xarxa del coure a un temps inferior a les 3 h de mòlta i que el ferro és el segon per a un temps comprès entre 8 i 10 hores de mòlta.

De la presència d'alúmina es pot dir, basant-nos en els canvis del pic posició 2-theta a 43° per a un temps de mòlta de 8 h, que actua com a element barrera de la difusió del ferro a la xarxa del coure, endarrerint el procés. Mentre que per al cobalt encara no ha tingut temps d'afectar als mecanismes de la SM.

3.3.2. Càlcul de la mida de cristall.

Evidenciada l'evolució clara dels agregats a disminuir de mida de manera acusada amb el temps de mòlta i percentatge d'alúmina, Figura 3.1, s'ha volgut estudiar aquest comportament des del punt de vista de les partícules unitàries que constitueixen els agregats, els cristalls.

Mitjançant els resultats obtinguts de les anàlisis de Difracció de Raigs X de cada mostra i l'equació de Scherrer (Eq. 3.2) [13] s'ha procedit al càlcul a mode de primera aproximació de la mida del cristall de cada mostra, ja que no s'ha fet un refinament de les dades obtingudes, si no un ajust màxim dels pics dels quals hem extret la informació necessària. Degut a que la Síntesi Mecànica del sistema metàl·lic Cu-Fe-Co amb l'evolució de les hores de mòlta tendeix a una solució sòlida on la matriu la forma el coure, i el ferro i cobalt s'hi difonen, mentre que l'alúmina no; i que el coure presenta una fase cristal·lina fcc, la qual presenta plans amb diferent grau de compacitat, s'ha avaluat la mida de cristall per a dos plans de compacitat diferent. Els plans estudiats han estat el (1 1 1) i el (2 2 0), els quals corresponen al de màxima compacitat i un de compacitat menor, i generen els pics de difracció del 100 i 20% d'intensitat respectivament. A la figura 3.13b i 3.13c es mostren els plànols (1 1 1) i (1 1 0) respectivament, on el plànol (2 2 0) correspon a la meitat d'aquest darrer.

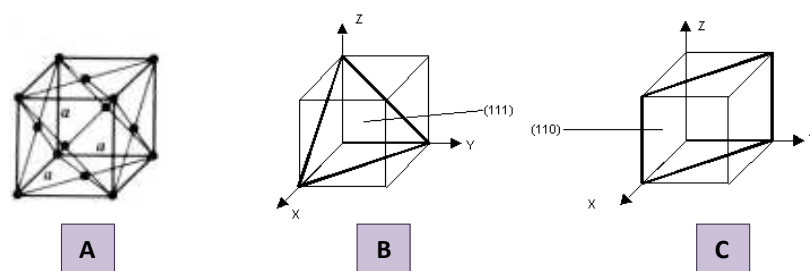


Figura 3.13. Representació del sistema cúbic centrat a les cares (fcc), (a) cel·la fcc on es mostren els àtoms a les seves posicions, (b) cel·la fcc on es senyala el pla de màxima compacitat (1 1 1), (c) cel·la fcc on es mostra el pla (1 1 0). [14, 15]



Tal com hem citat anteriorment, els càlculs de la mida de cristall s'han fet a través de l'equació de Scherrer (Eq.3.2.), s'ha pres com a paràmetre B de l'equació els valors obtinguts de l'amplada a mitja alçada (FWHM) del pic 100 i 20 d'intensitat del coure en cada cas. La diferència entre el paràmetre B i FWHM radica en que el primer és el resultant d'extreure les contribucions que afecten a l'amplada del pic (microdeformacions, tensions internes, ...) deixant només la contribució donada per la mida de cristall, mentre que el segon és el valor total amb totes les contribucions. És per aquest motiu, que els valors obtinguts del càlcul són una primera aproximació, i si es volgués anar més enllà caldria un tractament acurat de les dades. Cal dir però, que per a mirar d'obtenir un valor més bo, s'ha realitzat un ajust individual dels pics d'intensitat 100 i 20, observant-se que la longitud d'ona que millor s'ajustava era la $K\alpha_1$ del coure, per aquest motiu és $K\alpha_1$ el valor de longitud d'ona que s'ha emprat a l'equació de Scherrer ($\lambda = 0,15406$ nm).

$$D \text{ (nm)} = \frac{0,9 \cdot \lambda \text{ (nm)}}{B \cdot \cos\theta} \quad (\text{Eq. 3.2.})$$

A l'equació 3.2, la variable D correspon a la mida de cristall, B a l'amplada del pic a mitja alçada i theta a l'angle de Bragg.

L'error associat al càlcul d'aquesta equació ve marcat per una reproducibilitat en la mesura de 2-theta de 0,001°.

3.3.2.1. Resultats referits al pla (1 1 1).

Els resultats referents al pla (1 1 1) es mostren recollits a la Taula 3.1 i Figura 3.14 per a la mida de cristall segons l'equació de Scherrer per a quatre sèries de mostres i temps de mòlta.

Taula 3.1. Resultats de la determinació per Scherrer de la mida de cristall al pla (1 1 1).

D Scherrer (nm)				
temps (h)	pols	smc (1%)	smcX (3%)	smcY (10%)
3	27,693	29,019	26,746	27,026
8	35,280	27,047	28,227	31,921
10	36,924	29,918	30,682	30,305
16	23,177	30,668	31,177	29,834



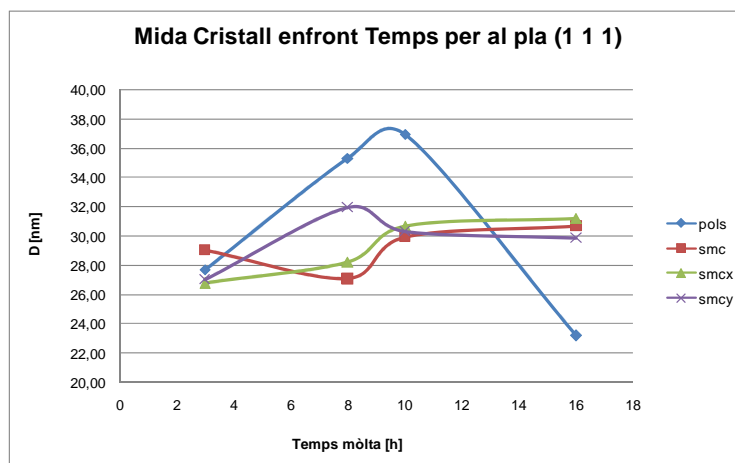


Figura 3.14. Representació de la mida de cristall (D) enfront al temps de mòlta al pla (1 1 1).

Es pot observar tant a la Figura 3.14 com a la taula 3.1, com la mida de cristall (D) a les 3 h de mòlta oscil·la en un rang de 26-29 nm per a les quatre sèries composicionals. Mirant detalladament les sèries, es pot veure com a la sèrie de la pols el valor de D augmenta significativament amb el temps fins a les 10 h de mòlta, moment a partir del qual el valor disminueix del màxim d'uns 37 nm a uns 23 nm a les 16 h de mòlta. Si s'avaluen les tres sèries amb alúmina, s'aprecia a la Figura 3.14 com el rang de D per als 4 temps estudiats és força petit, movent-se de 26 a 32 nm aproximadament. Totes tres sèries evolucionen fins arribar a convergir a un valor de mida de cristall, d'uns 30 nm, pràcticament igual i constant a partir de les 10 h de mòlta per a totes.

3.3.2.2. Resultats referits al pla (2 2 0).

A la Taula 3.2 i Figura 3.15, es presenten els resultats del càlcul de la mida de cristall per Scherrer per al pla (2 2 0) de l'estructura fcc del coure.

Taula 3.2. Resultats de la determinació per Scherrer de la mida de cristall per al pla (2 2 0).

D Scherrer [nm]			
temps [h]	smc	smcX	smcY
3	22,889	22,502	23,983
8	19,880	53,313	22,414
10	23,662	21,266	21,677
16	23,419	21,675	24,877



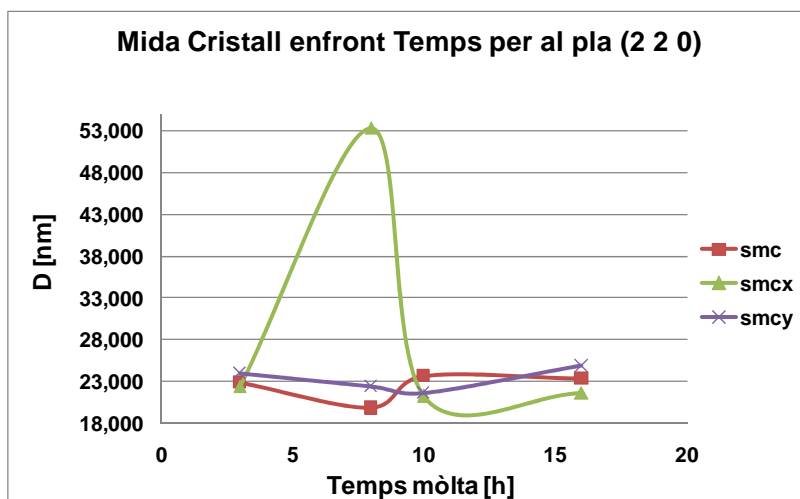


Figura 3.15. Representació de D [nm] enfront al temps de molla [h] de les sèries aluminiques per al pla (2 2 0).

Comparant a la Figura 3.15. el comportament corresponent al pla (2 2 0), es pot observar com la tendència a un valor constant de mida de cristall a partir de les 10 h de molla (en aquest cas d'uns 22-24 nm) es continua conservant. Inicialment, a les 3 h de molla el procés no és el mateix que per al pla de màxima compacitat, degut a que ara totes les sèries aluminiques parteixen d'un valor d'uns 22-23 nm.

A mode de conclusió, fixant-nos en el comportament de la mida de cristall als dos plans de diferents compacitat, s'aprecia una tendència molt important, i aquesta és que el temps de 10 h de molla és un punt crític per al procés de la SM amb alumina. A partir de les 10 h, s'observa com s'ha arribat a un valor constant de mida de cristall, el qual varia lleugerament en els dos casos, essent de 22-24 nm per al pla (2 2 0) i uns 30 nm per al pla (1 1 1).

3.3.3. Paràmetre de xarxa del coure.

Per a l'estudi de com afecta la incorporació del ferro i cobalt a la xarxa del coure, s'ha estudiat el paràmetre de xarxa del coure als dos plans estudiats anteriorment, el (1 1 1) i (2 2 0) corresponents al de màxima compacitat i a un amb menor compacitat respectivament de l'estructura fcc del coure.

El càlcul del paràmetre de xarxa s'ha dut a terme mitjançant l'equació (Eq.3.3) que relaciona el paràmetre de xarxa amb els índexs de Miller (h, k, l) i la distància interplanar (d_{hkl}).

$$a_0 = \left(\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \right) \cdot d_{hkl} \quad (\text{Eq.3.3})$$



El ferro i el cobalt són dos àtoms més petits que el coure per tant, inicialment s'espera que quan aquest dos àtoms entrin a la xarxa per a la formació de la solució sòlida, el paràmetre de xarxa del coure augmenti, per que la distància entre els àtoms serà major.

3.3.3.1. Resultats referits al pla (1 1 1).

Els resultats obtinguts per al càlcul del paràmetre de xarxa del coure al pla de màxima compacitat, es presenten a la figura 3.16 i a la taula I.1. (present a l'Annex I).

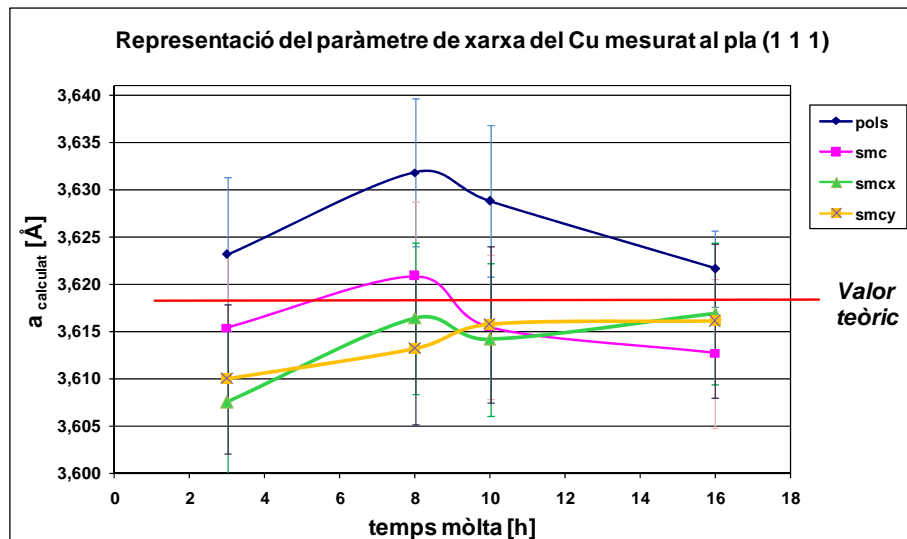


Figura 3.16. Representació del paràmetre de xarxa del coure en funció del temps de mòlta per al pla de màxima compacitat.

Tal com es pot observar de forma general a les quatre sèries a la figura 3.16, l'entrada del ferro i del cobalt a la matriu del coure produeixen un augment del paràmetre de xarxa fins a les 8 h de mòlta (temps al qual entra el darrer element, el ferro), fet que també és esmentat a LASLOUNI [4] per efectes magnetovolumètrics. Cal remarcar, que l'entrada dels dos elements produeix una reestructuració a la xarxa molt notable per a la sèrie de la pols sola, mentre que aquest efecte és menys marcat quan hi ha alúmina, degut a que aquesta actua com a un agent bloquejador i no permet un reajust de la xarxa tant gran.

Mirant detalladament la Figura 3.16, el valor del paràmetre de xarxa per a la pols sola és sempre superior al teòric obtingut per a aquest pla ($a_0 = 3.617 \text{ Å}$) degut a que hi ha un major efecte per ser el pla de compacitat màxima, de la deformació plàstica originada pel procés de la SM. Per a les sèries aluminiques en canvi, el paràmetre de xarxa és inferior al teòric i a partir de les 10 h de mòlta totes tres tendeixen cap a valors similars i inferiors al teòric. La sèrie smc (1% alúmina) presenta un comportament intermedi per presentar un baix percentatge d'alúmina i aquest no ser efectiu en els mecanismes de deformació i difusió.



A la taula A.9.1 es poden observar també les posicions 2-theta i les distàncies interplanars de la xarxa cristal·lina, a més dels errors associats.

3.3.3.2. Resultats referits al pla (2 2 0).

Els resultats per al pla (2 2 0), es mostren a la figura 3.17 i taula I.2, observant-se un comportament molt similar a l'anterior amb un augment del paràmetre de xarxa fins a les 8 h de mòlta, i una tendència a un valor constant en les sèries alumíniques a partir de les 10 h. Mentre que la sèrie de pols sola presenta sempre valors superiors al teòric per a aquest pla ($a_0 = 3.615 \text{ \AA}$), les tres sèries amb alumina estan molt properes al valor teòric.

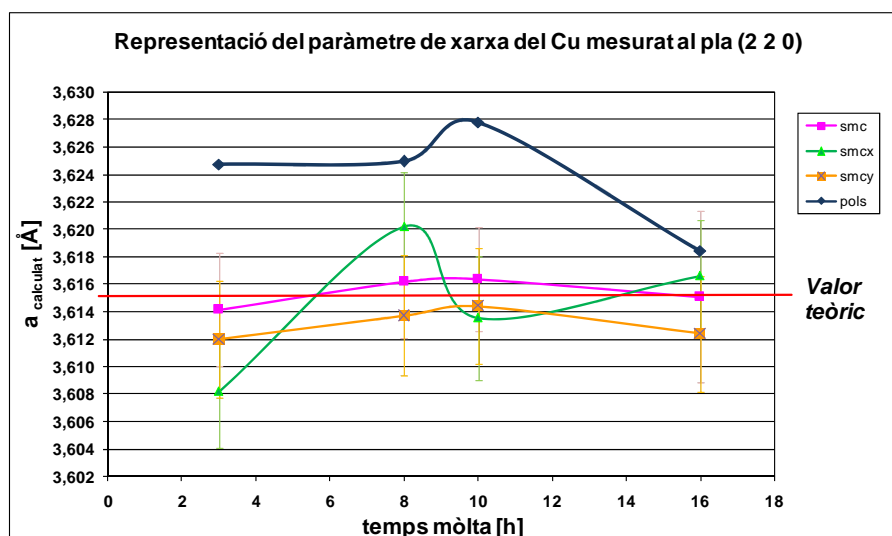


Figura 3.17. Representació del paràmetre de xarxa del coure en funció del temps de mòlta per al pla de menor compacitat.

A la taula A.9.2, s'adjunten per a aquest cas també, els resultats del càlcul efectuat i de les posicions 2-theta, distàncies interplanars i els errors associats.

Com a conclusió del càlcul del paràmetre de xarxa del coure, es pot dir que la presència de l'alúmina ens provoca un ancoratge de la xarxa cristal·lina del coure des d'un bon principi, fent que la xarxa no es pugui reestructurar tant fàcilment com en el cas de la sèrie de la pols sola, ja que tampoc nota tan acusadament la deformació plàstica degut a l'efecte bloquejador del material ceràmic. Per aquest motiu, tendeix el paràmetre de xarxa de les sèries alumíniques a una estabilització amb el temps.



CAPÍTOL 4. IMPACTE MEDIAMBIENTAL.

L'impacte mediambiental del present projecte està relacionat amb l'obtenció de l'aliatge metàl·lic agregat, amb manipulació i tractament d'aquest agregat, i en el consum elèctric involucrat en totes aquestes operacions.

- Mida de la pols

Tal i com s'ha vist, la mida dels agregats obtinguts és de l'ordre micromètric. Això és un indicatiu directe, de que algunes partícules cristal·lines que els formen són de mida més petita, escala nanomètrica probablement.

Palès que els agregats no tenen una distribució homogènia de mida i que s'han obtingut per un soldat i fractura contínua, és probable la presència de partícules nanomètriques lliures.

És conegut que la Nanotecnologia és una ciència relativament recent i que dels sistemes de seguretat actuals no hi ha un convenciment clar de que siguin els més correctes i complets. Els estudis de l'impacte que poden tenir les nanopartícules sobre el medi ambient, animals i ésser humà a mitjà-llarg termini no es coneix.

Els sistemes més emprats a dia d'avui de protecció recauen en l'ús de mascaretes i de campanes d'extracció i aïllament.

Actualment, hi ha investigacions basades en desenvolupar bons sistemes de seguretat per al treball amb nanopartícules, essent l'Institut de Nanociència d'Aragó o el projecte NANOSAFE de la Unió Europea alguns exemples.

Conegut tot això, i tractant-se les pols emprades en el projecte, d'una barreja metàl·lica de coure, ferro i cobalt, hem optat per una protecció màxima dins del nostre abast:

- Mascareta de protecció per a partícules 8835 de la marca 3M (la qual compleix amb els requisits de la Norma Europea EN149:2001 a la categoria FFP3D).
- Ulleres de laboratori.
- Bata.
- Guants.
- Manipulació dins d'una vitrina de laboratori i d'una cambra de guants portàtil (Globe Bag Captair).

Les pols s'han guardat en bosses de plàstic correctament identificades i tancades dins de dessecadors al buit per a posteriors assaigs.



En aquest aspecte doncs, s'ha anat amb la màxima cura de que no hi hagués pèrdues de material que poguessin ocasionar algun tipus de problema de contaminació.

- Consum elèctric

El consum elèctric que es pot considerar extra i sobre el qual incideix directament la realització d'aquest projecte, on no tenim en compte l'emprat a la il·luminació del laboratori, àrea de documentació, càlculs i redacció; és el que consumeix el molí de boles durant el seu funcionament. I és aquest consum el que s'ha valorat a l'apartat de consum elèctric dels pressupostos del projecte.

Els moments de màxim consum continu, ha estat en els assajos de 16 hores, estant el molí encès un període de 32 hores, i 16 reals de funcionament (conseqüència del nostre cicle de treball: 30 minuts de mòlta + 30 minuts de descans).



CAPÍTOL 5. PRESSUPOSTOS DEL PROJECTE.

El pressupost del projecte s'ha tingut en compte des de dos punts de vista:

- 1) Pressupost intern: Pressupost aproximat que ha costat al Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica. Les hores dedicades no tenen valor econòmic per que pertanyen a la dedicació de l'estudiant.
- 2) Pressupost extern: Pressupost que intenta reproduir el que costaria el projecte si es subcontractés a una empresa externa. Les hores dedicades a les tècniques, realització d'informes, etc, ara si que es tindran en compte, i s'han avaluat a un preu d'uns 40 €/h (enginyer superior).

A les taules 5.1 a 5.4, es presenten els costos base equivalents per als dos pressupostos. La diferència entre els dos pressupostos radica bàsicament en el cost de les tècniques per a l'anàlisi de les mostres degut a que en el pressupost extern es necessita l'enginyer que les realitzarà, per aquest motiu, es presenta per separat aquest apartat.

Taula 5.1. Costos material per a la preparació de les mostres.

Concepte	Unitats	Preu unitat [€]	Total [€]
Baketila conductora per embotir en calent. Buehler Konductomet (450g aprox.)	1u.	65	65
Reïna per embotir en fred Recapol 2196-K1 (1 Kg aprox.)	1 u.	15	15
Discs Buehler de paper de desbast de Carbur de silici de 600 micres. (Caixa de 100 unitats.)	1 caixa	70	70
Discs Buehler de paper de desbast de Carbur de silici de 1200 micres. (Caixa de 100 unitats.)	1 caixa	70	70
Pot de líquid de Diamant pulit de 6 micres (envàs de 470 ml)	1 envàs	135	135
Pot de líquid de Diamant pulit de 1 micres (envàs de 470 ml)	1 envàs	115	115
Despesa total pel tractament de la mostra			470

A la Taula 5.2. s'ha calculat un cost estimat del que representaria l'ús de la màquinaria amb amortització de 5 anys (*).



Taula 5.2. Costos utilització maquinària necessària.

Concepte	Temps utilització [h]	Total [€]
Molí de Boles Pulverisette 6 (Fritsch)*	296	74
Pulidora STRUERS Rotopol 21*	4	0,7
Desbastadora STRUERS Rotopol 21*	4	0,45
Embutidora REMET Evolution IPA30*	4	0,45
Microscopi ZEISS Axiovert 100A amb càmera Deltapix*	6	8
Software tractament imatge*	15	3
Despesa total per maquinària i tècniques		86,6

Taula 5.3. Costos material necessari per a la mòlta.

Concepte	Unitats	Preu/unitat	Total (€)
Pols de Cu-Fe-Co	1	165	165
Alúmina 1 µm	1	30	30
Contenidors	4	197,2	788,8
0-rings petites	8	0,5	4
0-rings grans	4	0,5	2
Vàlvules de bicicleta	8	1,5	12
Boles acer inox Cr-Ni 10 mm	70	2,62	183,4
Despesa total per material usat en el projecte			1185,2

Fet que és difícil poder quantificar el consum elèctric total de les màquines, ordinadors, llums, ... s'ha calculat només el consum elèctric degut al funcionament del molí de boles (Taula 5.4.).



Taula 5.4. Cost consum elèctric del molí de boles.

Nombre de mostres	Hores funcionament	Hores en standby	Despesa funcionament [kWh]	Despesa standby [kWh]	Total despesa [kWh]	Preu kWh [€]	Consum total [€]
4	3	3	0,75	0,1875	11,25	2	22,5
4	8	8	0,75	0,1875	30	2	60
4	10	10	0,75	0,1875	37,5	2	75
4	16	16	0,75	0,1875	60	2	120
Despesa total del consum energètic					138,75		277,5

El pressupost base puja a una quantitat de 2.019,3 €. A continuació, es calculen per separat els dos pressupostos estimats.

5.1. PRESSUPOST INTERN.

Als costos base anteriors cal sumar-hi els costos varis (Taula 5.5) i tots els costos originats per les tècniques de caracterització (Taula 5.6).

Taula 5.5. Costos varis.

Concepte	Quantitat [h]	Preu [€/h]	Total [€]
Material d'oficina			200
Ús de material de laboratori vari*			250
Recerca bibliogràfica	30	10	300
Dedicació de tècnics	10	40	400
Despesa total associada a varis			1150

*Mascareta 3M 8835, ulleres de seguretat, guants, bata, bosses grans, bosses petites, pinces, espàtula, paper, rotulador de vidre.



Taula 5.6. Costos totals tècniques de caracterització per desenvolupament intern.

Concepte	Preu/hora [€]	Hores	Total [€]
MICROSCOPIA ELECTRÒNICA			
Ús microscopi JEOL JSM-840	7,5	60	450
MICROANÀLISI RX, INCA Energy 250 (Oxford Instruments).			
Ús EDS	2,7	40	108
MICROSCOPIA ÒPTICA			
Ús aparell	1,33	6	8
DIFRACTOR X'PERT PRO THETA-THETA			
Ús difractor	7,2	40	288
Enginyer superior	40	40	1600
ANÀLISI D'IMATGE			
Ús del software	0,2	15	3
Despesa total per tècniques realitzades externament			2457

Tal com es pot observar a la taula 5.6, totes les tècniques només inclouen el cost degut a l'ús de l'aparell ja que els he utilitzat jo personalment. En canvi, a la tècnica de Difracció de Raigs X, si s'hi fa constar un preu d'enginyer, ja que aquesta prova no la hem pogut realitzar nosaltres.

El pressupost total aproximat del projecte a nivell intern és de 5.626,3 €.

5.2. PRESSUPOST EXTERN.

En un pressupost extern si cal tenir en compte les hores de dedicació a la recerca bibliogràfica i a redactar la memòria (informe final) (Taula 5.7). Les tècniques de caracterització en aquest cas, si inclouran totes el cost de l'enginyer que les durà a terme. (Es poden observar els desglossaments a la Taula 5.8.)



Taula 5.7. Costos varis.

Concepte	Quantitat [h]	Preu [€/h]	Total [€]
Material d'oficina			200
Ús de material de laboratori vari*			250
Recerca bibliogràfica	30	10	300
Dedicació de tutors	40	40	1600
Dedicació de tècnics	10	40	400
Elaboració de la memòria	120	40	4800
Despesa total associada a varis			7550

Taula 5.8. Costos totals tècniques de caracterització per desenvolupament extern.

Concepte	Preu/hora [€]	Hores	Total [€]
MICROSCOPIA ELECTRÒNICA			
Ús microscopi JEOL JSM-840	98,02	60	5881,2
Enginyer superior	40	60	2400
MICROANÀLISI RX, INCA Energy 250 (Oxford Instruments).			
Ús EDS	62,16	40	2486,4
Enginyer superior	40	40	1600
MICROSCOPIA ÒPTICA			
Ús aparell	51,75	6	310,5
Enginyer superior	40	6	240
DIFRACTOR X'PERT PRO THETA-THETA			
Ús difractor	50,46	40	2018,4
Enginyer superior	40	40	1600
ANÀLISI D'IMATGE			
Ús del software	2,25	15	33,75
Enginyer superior	40	15	600
Despesa total per tècniques realitzades externament			17170,25

El pressupost total de la realització del projecte per una empresa externa és de 26739,55 €.





CONCLUSIONS

Amb l'ús de la Síntesi Mecànica a través d'un molí de boles monoplanetari Pulverisette 6 amb les condicions de mòlta escollides, s'ha aconseguit estudiar: l'obtenció de l'aliatge mecànic Cu-Fe-Co i l'efecte que ha produït en el procés, l'addició d'alúmina.

L'objectiu principal del present projecte era la observació i l'estudi de l'efecte que podia fer l'alúmina en els mecanismes de la SM del material metàl·lic citat. Per aquest motiu es va decidir obtenir primer de tot l'aliatge Cu-Fe-Co per a veure si la seva obtenció era reproducible en el temps, fet que s'ha confirmat aconseguint-se els resultats obtinguts en el treball base d'aquest projecte.

Aconseguit aquest primer punt, es va decidir dissenyar les diferents addicions del material ceràmic, i les escollides van ser 1%, 3% i 10% en massa.

Els resultats generals han estat importants i reveladors. Les conclusions es citen a continuació:

- 1) Amb les micrografies obtingudes pel microscopi electrònic de rastreig s'ha pogut observar com el mecanisme inicial predominant al material metàl·lic era el de soldadura, i com l'addició del material ceràmic ha fet que el mecanisme predominant del procés passés a ser el de fractura.

Amb la mateixa tècnica també s'ha pogut observar com la presència del material ceràmic aporta un aspecte menys plàstic del material, generant un material amb una superfície menys llisa i més irregular, arribant-se a observar directament en alguns casos les partícules d'alúmina a la pròpia superfície.

Això confirma l'explicació dels sistemes presents a la SM segons el tipus de material que s'ha explicat a la introducció del present projecte. Com la pols metàl·lica Cu-Fe-Co és una pols dúctil ha generat un sistema dúctil-dúctil i el procés de soldat s'ha vist afavorit, mentre que l'addició del material fràgil ceràmic, ha conduït a la generació d'un sistema dúctil-fràgil, on el material metàl·lic dúctil s'ha continuat deformant plàsticament i ha servit de material matriu per a aconseguir una distribució homogènia de les partícules d'alúmina.

- 2) S'ha vist com el percentatge d'alúmina té una relació directa amb la disminució de la mida d'agregat i de cristall. Això es justifica pel fet que la presència d'alúmina a la matriu del coure, al no difondre, provoca una discontinuïtat composicional en ella, i com més alt és el percentatge d'aquesta, més interfases metall-ceràmic hi ha, més dificultada està la deformació dels metalls, més acumulades es troben les dislocacions a la matriu metàl·lica. Així, a mida que hi ha més deformació plàstica en



el material, aquest absorbeix més energia fins arribar a fracturar-se pels punts citats. Es pot dir que l'alúmina actua com a element bloquejador de la deformació plàstica del procés.

- 3) En l'estudi de l'avenç del procés de la SM mitjançant la Difracció de Raigs X, s'ha pogut veure com la presència d'alúmina afecta al mecanisme de difusió del ferro a la matriu del coure, observant-se un endarreriment del procés a les 8 h de mòlta, a través del pic doble a la posició 2-theta de 43° , on per a la pols sola, el pic figura simple mentre que amb la presència d'alúmina el segon pic encara s'observa o indueix, manifestant que encara hi ha fase ferro bcc lliure.

Des del punt de vista del comportament del paràmetre de xarxa del coure, s'observa que l'alúmina actua reduint l'interval de moviment d'aquest amb les hores de mòlta, i com a partir de les 10 h de mòlta, es tendeix a un valor constant de paràmetre de xarxa. Confirmant de nou, que l'alúmina actua com a element bloquejador del procés.

Sobre la mida de cristall s'ha vist com es redueix fins a un valor de 30 nm per a les sèries alumíniques i de 23 per a la sèrie de la pols sola per al pla (1 1 1), mentre que per al pla (2 2 0), el valor obtingut per a totes les sèries és d'uns 23 nm.

- 4) En referència a la morfometria obtinguda per als agregats, s'ha pogut veure, com en augmentar el percentatge d'alúmina aquests tendeixen cap una forma més arrodonida.

Vistes totes aquestes conclusions, es pot afirmar que l'alúmina si que afecta al mecanisme d'obtenció de l'aliatge mecànic Cu-Fe-Co, actuant com a element bloquejador de les deformacions plàstiques i en conseqüència endarrerint la difusió del ferro a la matriu del coure i fent disminuir la mida de cristall i també la d'agregat.

El sistema Cu-Fe-Co és un dels materials base de les eines de tall industrials. En aquest projecte ens hem centrat en voler estudiar quin tipus d'efecte feia sobre aquest material l'addició d'un material ceràmic en baixa quantitat. Des del punt de vista enginyeril el plantejament de si aquest material reforçat (Cu-Fe-Co- Al_2O_3) pot ser interessant per al seu ús com a eina de tall, es pot dir a priori que sí. El material que s'hi addiciona és un material ceràmic abrasiu que dificulta la fluència de la matriu metàl·lica, per aquest motiu les propietats mecàniques respecte el material sense addició, es veurien afectades però no en excés. Des del punt de vista industrial, aquest material compost a primera vista no suposa un problema vist que per al procés de sinterització caldria augmentar la temperatura, però no seria un impediment de procés.



Com a conclusió final es pot dir que aquest material inicialment no implica un problema poder treballar amb ell, però caldria fer més estudis centrant-se en realitzar experiments de sinterització i compactació per a poder veure quins efectes a nivell de propietats mecàniques ha induït l'addició de l'alúmina.





AGRAÏMENTS

A la Dra Núria Llorca-Isern, la meva tutora, per oferir-me confiant en mi, el tema de la Síntesi Mecànica mitjançant el molí de boles d'elevada energia com a tema per al meu projecte final de carrera d'Enginyeria de Materials. Per la seva confiança i guia durant tot aquest temps i tenir la oportunitat de poder presentar part de la feina a congressos de pulvimetal·lúrgia.

A la resta del grup CPCM per oferir-me les seves instal·lacions i eines del Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica de la Facultat de Química per a poder-hi desenvolupar el projecte. En especial a la Sra. Esther Vilalta per la seva gran ajuda i col·laboració en la preparació de mostres i dubtes.

Als departaments de Microscòpia Electrònica de Rastreig (Anna, Aranza i Eva) i de Difracció de Raigs X (Xavi Alcobé) dels Serveis Científico-tècnics de la Universitat de Barcelona, per ensenyar-me a fer funcionar el Microscopi Electrònic JEOL JSM-840 del qual tinc un domini quasi amb els ulls tancats, i per ajudar-me en tots els moments que he tingut dubtes del món de la DRX.

A la meva companya del grup CPCM, Cristina, per haver-me recolzat en les preparacions de les mostres, i en el funcionament del molí.

A tots els meus amics i amigues que s'han preocupat durant tota la realització del projecte preguntant com anava, donar-me ànims i mostrar-se interessats pel tema escollit, arribant-me a fer preguntes! Moltes gràcies per ser-hi!

Per últim, el major agraïment per a la meva família, per demostrar en tot moment que sempre hi és, que vol el millor per a mi, que es preocupa per la meva ensenyança a tots nivells i que les dificultats sempre es passen. Us estimo.

Moltes gràcies a tots.





BIBLIOGRAFIA

Referències bibliogràfiques

- [1] LABORDE, I. *Obtenció i caracterització d'un aliatge metàl·lic nanoestructurat*. Màster en Química Experimental, Universitat de Barcelona, Barcelona, 2007.
- [2] SURYANARAYANA, C. *Mechanical Alloying and Milling*. *Progress in Materials Science*. Vol. 46, 2001, p. 1-184.
- [3] LAHIRI, I. , BHARGAVA, S. *Crystallite size of mechanically alloyed Cu-Cr powder. A comparison between X-Ray diffraction and atomic force microscopy techniques*. *Materials characterization* 60, 2009, p.1406-1410.
- [4] LASLOUNI, W., TAIBI, K. *Structure and properties of nanocrystalline Cu₇₀Fe₁₈Co₁₂ obtained by mechanical alloying*. *Journal of Non-Crystalline Solids* 353, 2007, p. 2090-2093.
- [5] LLORCA, N., LABORDE, I. *Prealloyed Cu-Fe Powder Materials*. *Materials Science Forum*, 539/543, 2007, p. 2669-2674.
- [6] N. GAY-SANZ, M. VÁZQUEZ, SEONG-CHO YU. *Time evolution of the structural short-range order during the mechanical milling of Fe-Co-Cu nanocrystalline alloys*. *Journal of Materials Research*, Vol.14, No.10, Oct 1999, p. 3882-3888.
- [7] LÓPEZ, M. et al. *Performance of new dispersions-precipitation strengthened copper-ceramic materials made by mechanical alloying*. *Phys. Stat. Sol. (c)* 4, No. 11, 2007, p. 4248-4253.
- [8] BONASTRE, J. *Desenvolupament i caracterització d'aliatges de base Fe-Co produïts per aliatge mecànic*. Escola Politècnica Superior, Universitat de Girona, 2006.
- [9] *ASM Handbook, Alloy phase diagram*. Volume 3, Ed. ASM Internacional, USA, 1992.
- [10] Fotografia SEM Microscopi JEOL JSM-840: [<http://www.sct.ub.es>, març del 2010]
- [11] WOJNAR, L., KURZYDLOWSKI, K.J., SZALA. *Quantitative image analysis. Metallography and Microstructures*. Vol.9. ASM International, USA, 2003, p.403-447.
- [12] *Practical Guide to Image Analysis*, ASM Internacional, 2000.



- [13] SCHERRER, P. *Göttinger Nachrichten* (1918); R. ZSIGMONDY, *Kolloidchemie* (3rd Ed.1920), p. 394.
- [14] SMITH, William F. *Ciencia e ingeniería de materiales*. Madrid, McGRAW-HILL / INTERAMERICANA DE ESPAÑA, S.A.U, tercera edición, 2004.
- [15] Plans de compactació: [<http://www.angelfire.com/me3/mambuscay/Art5.htm>, abril del 2010].
- [16] LARDÉ, R., LE BRETON, J.M., SAUVAGE, X. *Investigation of the chemical homogeneity of Cu₈₀(Fe,Co)₂₀ powders produced by mechanical milling*. *Journal of Alloys and Compounds* 474, 2009, p.52-56.

Bibliografia complementària

Aleado Mecánico. [<http://www.monografias.com>, febrer 2010].

BONYUET, D. et al. *Síntesis y caracterización de Fe₄₀Ni₄₀Ag₂₀ y (FeNi)₈₀Ag₂₀ mecánicamente aleados*. *Revista de la Facultad de Ingeniería de la U.C.V.*, Vol. 21, N°2, 2006, p. 53–60.

CARDOSO, K.R. et al. *Effect of Mechanical Alloying and Ti Addition on Solution and Ageing Treatment of an AA7050 Aluminium Alloy*. *Materials Research*, Vol. 10, No. 2, 2007, p.199-203.

DIÁNEZ, M.J., et al. *Síntesis de aleaciones Cu-Zn por aleado mecánico*. Congreso CONAMET/SAM. Chile, 2004.

ECKERT, J., et al. *Mechanical driven alloying and grain size changes in nanocrystalline Fe-Cu powders*. *J. Appl. Phys.* 73 (S), 1993, p. 2974-2802.

KAMRANI, S. *Effect of reinforcement volume fraction on mechanical alloying of Al-SiC nanocomposite powders*. *Powder Metallurgy* Vol 50 N° 3, 2007, p.276-282.

LÓPEZ, M., et al. *Obtención de aleaciones compuestas nanoestructuradas de Cu-Cerámicas de Cr usando cobre en polvo de electroobtención*. Congreso CONAMET/SAM. Chile, 2004.

RODRIGUEZ-BARACALDO, R, et al. *Microstructural evolution and mechanical response of nanocrystalline and ultrafine-grained steel obtained by mechanical milling*. *Materials Science and Engineering A* 493, 2008, p. 215-220.



THORAT, R.R., et al. *Consolidation behavior of Cu-Co-Fe pre-alloyed powders. International Symposium of Research Students on Materials Science and Engineering. India, 2004.*





ANNEXOS.

ANNEX A. PROTOCOL DE TREBALL DEL MOLÍ DE BOLES PLANETARI FRITSCH PULVERISETTE 6.

És el protocol que es va realitzar a mode de procediment normalitzat de treball del funcionament del Molí de Boles Pulverisette 6, i del procediment d'extracció de la pols un cop finalitzat el procés de mòlta.

ANNEX B. FULL DE TREBALL DEL MOLÍ DE BOLES.

Aquest full es va fer amb la finalitat de poder dur un control del que s'estava molturant i recollir-hi les dades. Es va col·locar al costat del molí per a dur un seguiment eficaç.

ANNEX C. TAULES PROJECTES EXPERIMENTALS.

En aquesta taula es van anar reportant les dades de cada assaig realitzat, per a tenir-ne un recull ben complet de forma esquemàtica.

ANNEX D - G:

Als següents annexos s'adjunten les fitxes PDF (*Powder Diffraction File*) que ha emprat el software X'Pert Highscore Plus versió 2.2b (2.2.2) per a l'anàlisi dels difractograms obtinguts per la tècnica Difracció de Raigs X.

ANNEX D. FITXA PDF DEL COURE.

ANNEX E. FITXA PDF DEL FERRO.

ANNEX F. FITXA PDF DEL COBALT.

ANNEX G. FITXA PDF DE L'ALÚMINA.

ANNEX H. EQUIVALÈNCIES DIMENSIONS μm /PÍXEL (SOFTWARE ANÀLISI D'IMATGE)

ANNEX I. TAULES AMB LES DADES DEL CÀLCUL DEL PARÀMETRE DE XARXA DEL COURE PER AL PLA (1 1 1) I (2 2 0).





ANNEX A. PROTOCOL DE TREBALL DEL MOLÍ DE BOLES PLANETARI FRITSCH PULVERISETTE 6.

A.1. PROTOCOL D'UTILITZACIÓ DEL MOLÍ.

No està permès treballar amb el molí de boles a aquelles persones que no estiguin autoritzades o bé acompanyades.

1. Connectar el molí (interruptor negre darrera part inferior a l'esquerra).
2. Obrir la tapa (botó metàl·lic part inferior davantera).
3. Aixecar la maneta d'ancoratge de seguretat i descargolar.
4. Treure el contenidor del molí.
5. Introduir al contenidor el número de boles calculat.
6. Introduir al contenidor el pes de pols mesurat.
7. Tapar el contenidor, vigilant la correcta col·locació del disc segellador.
8. Introduir el contenidor al molí.
9. Fixar el contenidor amb el cos que porta la maneta d'ancoratge de seguretat i cargolar fins estar el compartiment ben subjecte.
10. Fer passar purga d'argó si es requereix.
 - a) Descargolar les tapes negres de les vàlvules de la part superior del compartiment.
 - b) Connectar a una de les dues vàlvules la mànega de l'argó i obrir l'ampolla d'argó segons indicacions d'aquesta.
 - c) Aplicar pressió durant el temps que es cregui convenient (mínim 10 segons) i pressionar la segona vàlvula per a permetre la sortida de l'aire.
 - d) Repetir pas c) mínim tres cops.
 - e) Aplicar pressió durant 10 segons i retirar la mànega deixant argó a l'interior del compartiment.
 - f) Tancar l'ampolla de l'argó segons indicacions de la mateixa.
11. Baixar la tapa del molí fins quedar ben tancada.
12. Programar el molí:
 - a) Prémer tecla MILLING i introduir el temps de mòlta.



b) Prémer tecla PAUSE i introduir el temps de descans.

c) Introduir les repeticions necessàries a través de REPEAT.

(recordar que el primer cicle, temps mòlta + temps repòs, es pren per defecte. Per tant, s'ha d'indicar el nombre de vegades que cal repetir aquest cicle).

d) Introduir la velocitat de treball desitjada (en rpm)

(màxima que permet l'equip són 500 rpm)

e) Prémer START.

Deixar funcionar el molí i anar vigilant-lo de tant en tant per assegurar el seu correcte funcionament. **En cas de problema prémer STOP.**

Recordar calcular la relació del número de boles i del pes de pols necessari.

Omplir adequadament el FULL DE TREBALL situat damunt del molí.

A.2. PROTOCOL D'EXTRACCIÓ DE LA POLS DEL MOLÍ.

1. Anar vestit adequadament (bata, ulleres,..., i sobretot mascareta de seguretat).
2. Un cop el molí està aturat, obrir la tapa.
3. Aixecar la maneta de seguretat i descargolar.
4. Extreure el contenidor amb cura, procurant que no s'obri la tapa del mateix si s'ha fet el buit amb argó abans de molturar, per evitar contaminació amb aire.
5. Dirigir-se a la vitrina, obrir la tapa del contenidor.
6. Retirar les boles amb ajuda d'unes pinces de plàstic, colpejant-les contra les parets del contenidor amb compte, per a recollir la pols adherida en elles.
7. Guardar les boles a una bossa de mostres ben identificada.
8. Retirar la pols continguda al contenidor, abocant-la sobre un paper.
9. Introduir la pols a dins d'una bossa i identificar correctament la mostra.
10. Pesar la mostra obtinguda.
11. Tapar el contenidor.
12. Introduir bosses amb mostra + boles en un dessecador i fer-li el buit.

Cal deixar el contenidor, les boles, el molí i la zona de treball ben neta i endreçada.



ANNEX B. FULL DE TREBALL DEL MOLÍ DE BOLES PULVERISETTE 6.

[illegible]

Taula B.1. Full de treball que s'ha utilitzat en els assaigs.





ANNEX C. TAULES PROJECTES EXPERIMENTALS.

													ANALISIS FETES			Observacions
Nomenclatura	Època	Tipus de pols	Número de boles	Pes inicial mostra (g)	Pes final mostra+bossa (g)	Pes bossa buida (g)	PES MOSTRA FINAL (g)	% Alúmina	Pes d'alúmina (g)	Tipus de cicle (t+r)	Velocitat (rpm)	número repeticions	DRX	Tract. Imatge	SEM	
pols3	2a	Pols	16	4,2075	5,4066	1,3436	4,0630	0	-	30 + 30	300	5	x	x	x	
pols8	2a	Pols	16	4,2058	3,9000	1,0613	2,8387	0	-	30 + 30	300	15	x	x	x	
pols10	2a	Pols	16	4,2150	6,0107	1,2745	4,7362	0	-	30 + 30	300	19	x	x	x	
pols16	2a	Pols	16	4,2174	6,0591	1,2925	4,7666	0	-	30 + 30	300	31	x	x	x	
smc3	1era	Pols + Al ₂ O ₃	16	4,2063	-	-	-	1	0,0477	30 + 30	300	5	x	x	x	
smc8	1era	Pols + Al ₂ O ₃	16	4,2063	-	-	-	1	0,0438	30 + 30	300	15	x	x	x	
smc10	1era	Pols + Al ₂ O ₃	16	4,2012	-	-	-	1	0,0480	30 + 30	300	19	x	x	x	
smc16	1era	Pols + Al ₂ O ₃	16	4,2076	-	-	-	1	0,0445	30 + 30	300	31	x	x	x	
smcX3	2a	Pols + Al ₂ O ₃	16	4,0750	2,2229	1,1937	1,0292	3	0,1300	30 + 30	300	5	x	x	x	
smcX8	2a	Pols + Al ₂ O ₃	16	4,0765	2,6812	1,1868	1,4944	3	0,1301	30 + 30	300	15	x	x	x	
smcX10	2a	Pols + Al ₂ O ₃	16	4,0634	3,4106	1,1938	2,2168	3	0,1299	30 + 30	300	19	x	x	x	
smcX16	2a	Pols + Al ₂ O ₃	16	4,0782	3,7891	1,1633	2,6258	3	0,1304	30 + 30	300	31	x	x	x	
smcY3	2a	Pols + Al ₂ O ₃	16	4,2131	2,8294	1,2031	1,6263	10	0,4212	30 + 30	300	5	x	x	x	
smcY8	2a	Pols + Al ₂ O ₃	16	4,2058	3,0727	1,2319	1,8408	10	0,4202	30 + 30	300	15	x	x	x	
smcY10	2a	Pols + Al ₂ O ₃	16	4,2160	3,2802	1,2856	1,9946	10	0,4260	30 + 30	300	19	x	x	x	
smcY16	2a	Pols + Al ₂ O ₃	16	4,2060	3,8516	1,2269	2,6247	10	0,4194	30 + 30	300	31	x	x	x	

Taula C.1. Recopil·lació de les dades experimentals dels assaigs.





ANNEX D. FITXA PDF DEL COURE.

Name and formula

Reference code:	00-004-0836
Mineral name:	Copper, syn
PDF index name:	Copper
Empirical formula:	Cu
Chemical formula:	Cu

Crystallographic parameters

Crystal system:	Cubic
Space group:	Fm-3m
Space group number:	225
a (Å):	3,6150
b (Å):	3,6150
c (Å):	3,6150
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	90,0000
Calculated density (g/cm ³):	8,94
Measured density (g/cm ³):	8,95
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	47,24
Z:	4,00

RIR: -

Subfiles and Quality

Subfiles:	Inorganic Mineral Alloy, metal or intermetallic Common Phase Educational pattern Forensic NBS pattern
Quality:	Star (S)

Comments

Color:	Red
General comments:	Impurities from 0.001-0.01%, Ag, Al, Bi, Fe, Si, Zn. Measured density and color from <i>Dana's System of Mineralogy, 7th Ed.</i> 199.
Sample source:	Sample from metallurgical laboratory of NBS, Gaithersburg, Maryland, USA.
Sample preparation:	It had been heated in an H ₂ atmosphere at 300 C.
Additional pattern:	See ICSD 64699 (PDF 85-1326).
Melting point:	1083°
Temperature:	Pattern taken at 26 C.

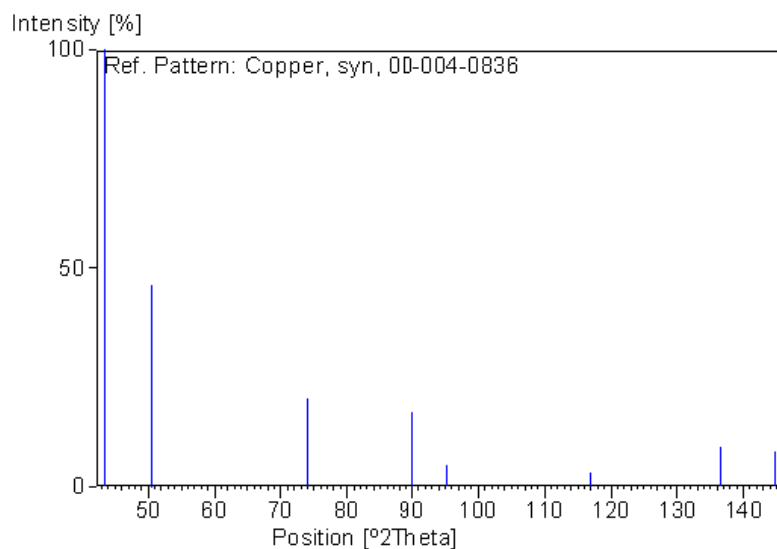
References

Primary reference:	Swanson, Tatge., <i>Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539</i> 1, 15, (1953)
--------------------	---



Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	1	2,08800	43,298	100,0
2	2	0	0	1,80800	50,434	46,0
3	2	2	0	1,27800	74,133	20,0
4	3	1	1	1,09000	89,934	17,0
5	2	2	2	1,04360	95,143	5,0
6	4	0	0	0,90380	116,923	3,0
7	3	3	1	0,82930	136,514	9,0
8	4	2	0	0,80830	144,723	8,0

Stick Pattern

ANNEX E. FITXA PDF DEL FERRO.

Name and formula

Reference code: 00-006-0686
 PDF index name: Iron Carbide
 Empirical formula: CFe
 Chemical formula: FeC

Crystallographic parameters

Crystal system: Unknown

RIR: -

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
 Alloy, metal or intermetallic
 Quality: Doubtful (O)

Comments

General comments: Sample appeared with Fe_3O_4 and Fe_2C (Hagg) which were obtained from promoted (with 0.7% K_2CO_3) mill scale analyzing 97.0% total iron. Converts at 600 C to Fe_3C . Curie temperature 250 C.
 Analysis: Chemical analysis (%): Fe 77.4 C 17.4.
 Reason "O" quality: O assigned because unindexed.

References

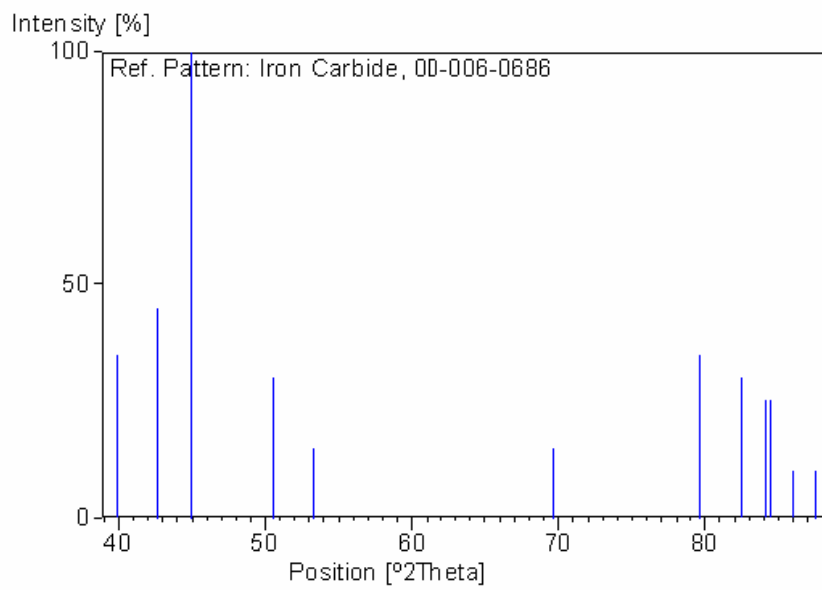
Primary reference: Eckstrom, Adcock., *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 1042, (1950)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1				2,25500	39,948	35,0
2				2,11900	42,633	45,0
3				2,01600	44,927	100,0
4				1,80500	50,524	30,0
5				1,71900	53,245	15,0
6				1,34900	69,642	15,0
7				1,20300	79,631	35,0
8				1,16900	82,438	30,0
9				1,15100	84,018	25,0
10				1,14600	84,469	25,0
11				1,13000	85,950	10,0
12				1,11400	87,494	10,0



Stick Pattern



ANNEX F. FITXA PDF DEL COBALT.

Name and formula

Reference code: 00-015-0806
 PDF index name: Cobalt
 Empirical formula: Co
 Chemical formula: Co

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic
 Space group: Fm3m
 Space group number: 225
 a (Å): 3,5447
 b (Å): 3,5447
 c (Å): 3,5447
 Alpha (°): 90,0000
 Beta (°): 90,0000
 Gamma (°): 90,0000
 Calculated density (g/cm³): 8,79
 Volume of cell (10⁶ pm³): 44,54
 Z: 4,00
 RIR: -

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
 Alloy, metal or intermetallic
 Common Phase
 Educational pattern
 Forensic
 NBS pattern
 Quality: Star (S)

Comments

Color: Dark gray
 Sample preparation: Sample prepared by heating cobalt oxalate in H₂ for 10 minutes at 300 C.
 Analysis: Spectroscopic analysis: 0.1 to 1.0% each of Ni and Sb; and 0.01 to 0.1% each of Al and Fe.
 Temperature: Pattern taken at 25 C.

References

Primary reference: *Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr.* 25 **4**, 10, (1966)

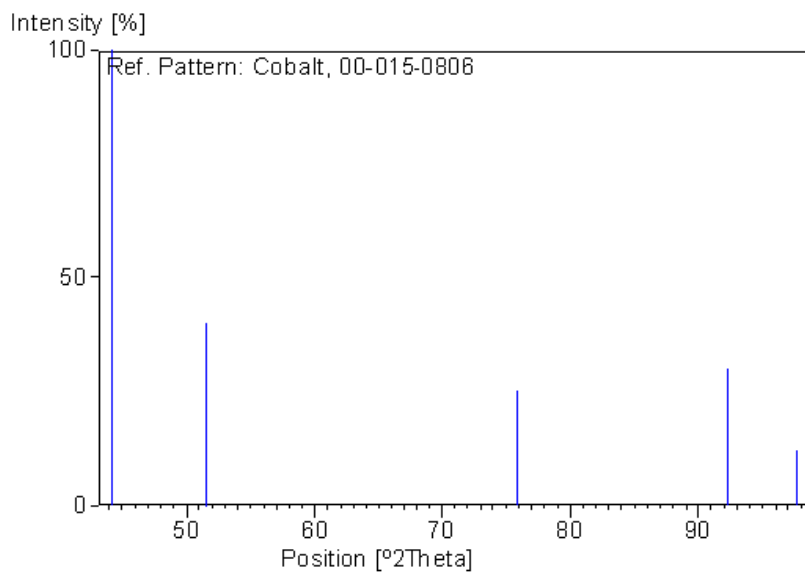
Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	1	2,04670	44,217	100,0
2	2	0	0	1,77230	51,524	40,0



3	2	2	0	1,25320	75,855	25,0
4	3	1	1	1,06880	92,227	30,0
5	2	2	2	1,02330	97,660	12,0

Stick Pattern



ANNEX G. FITXA PDF DE L'ALÚMINA.

Name and formula

Reference code:	00-046-1212
Mineral name:	Corundum, syn
PDF index name:	Aluminum Oxide
Empirical formula:	Al ₂ O ₃
Chemical formula:	Al ₂ O ₃

Crystallographic parameters

Crystal system:	Rhombohedral
Space group:	R-3c
Space group number:	167
a (Å):	4,7587
b (Å):	4,7587
c (Å):	12,9929
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	120,0000
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	254,81
Z:	6,00
RIR:	-

Subfiles and Quality

Subfiles:	Inorganic Mineral Alloy, metal or intermetallic Corrosion
Quality:	Star (S)

Comments

General comments:	Unit cell computed from d _{obs} .
Sample source:	The sample is an alumina plate as received from <i>ICDD</i>
Optical data:	A=1.7604, B=1.7686, Sign=-

References

Primary reference:	Huang, T., Parrish, W., Masciocchi, N., Wang, P., <i>Adv. X-Ray Anal.</i> 33 , 295, (1990)
Structure:	<i>Acta Crystallogr., Sec. B: Structural Science</i> 49 , 973, (1993)

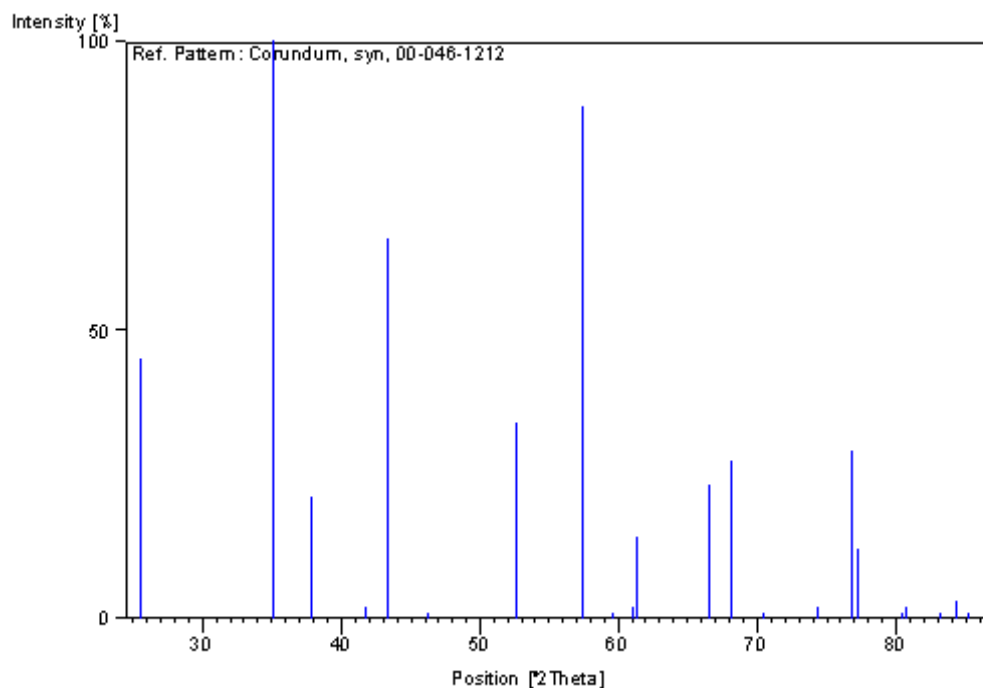
Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	0	1	2	3,47975	25,579	45,0
2	1	0	4	2,55085	35,153	100,0
3	1	1	0	2,37947	37,777	21,0
4	0	0	6	2,16542	41,676	2,0
5	1	1	3	2,08532	43,356	66,0



6	2	0	2	1,96432	46,176	1,0
7	0	2	4	1,74007	52,550	34,0
8	1	1	6	1,60156	57,497	89,0
9	2	1	1	1,54667	59,741	1,0
10	1	2	2	1,51506	61,118	2,0
11	0	1	8	1,51101	61,300	14,0
12	2	1	4	1,40452	66,521	23,0
13	3	0	0	1,37372	68,214	27,0
14	1	2	5	1,33599	70,420	1,0
15	2	0	8	1,27555	74,299	2,0
16	1	0	10	1,23915	76,871	29,0
17	1	1	9	1,23434	77,226	12,0
18	2	1	7	1,19315	80,422	1,0
19	2	2	0	1,18973	80,700	2,0
20	3	0	6	1,16002	83,217	1,0
21	2	2	3	1,14721	84,359	3,0
22	1	3	1	1,13864	85,143	1,0
23	3	1	2	1,12566	86,363	2,0
24	1	2	8	1,12419	86,503	3,0
25	0	2	10	1,09903	88,997	9,0

Stick Pattern



ANNEX H. EQUIVALÈNCIES DIMENSIONS $\mu\text{m}/\text{PÍXEL}$ (SOFTWARE ANÀLISI D'IMATGE)

Taula H.1. Correspondència unitats en píxels amb unitats de distància. Les nomenclatures de les mostres s'expliquen detalladament a la memòria, a l'apartat 2.2. NOMENCLATURA DE LES MOSTRES.

NOMENCLATURA MOSTRA	SCALING [$\mu\text{m}/\text{píxel}$]
pols3	1,176
pols8	5,952
pols10	5,917
pols16	5,952
smc3	0,990
smc8	5,291
smc10	5,988
smc16	5,952
smcX3	2,174
smcX8	2,778
smcX10	2,778
smcX16	3,676
smcY3	1,266
smcY8	0,725
smcY10	2,941
smcY16	1,220





ANNEX I. TAULES AMB LES DADES DEL CàLCUL DEL PARÀMETRE DE XARXA DEL COURE PER AL PLA (1 1 1) I (2 2 0).

Taula I.1. Resultats del càlcul del paràmetre de xarxa per a les quatre sèries composicionals i temps de mòlta per al pla de màxima compacitat (1 1 1).

Mostra	% Alúmina	Posició (2 θ)	d (Å)	a (Å)	error [\pm a(Å)]
3A	0	43,2149	2,0918	3,6231	0,0081
8A	0	43,2190	2,0968	3,6318	0,0078
10A	0	43,2567	2,0951	3,6288	0,0080
16A	0	43,2338	2,0909	3,6216	0,0040
smc3	1	43,3121	2,0873	3,6154	0,0078
smc8	1	43,2440	2,0905	3,6208	0,0080
smc10	1	43,3116	2,0874	3,6154	0,0076
smc16	1	43,3462	2,0858	3,6127	0,0079
smcX3	3	43,4117	2,0828	3,6075	0,0081
smcX8	3	43,3000	2,0879	3,6163	0,0080
smcX10	3	43,3278	2,0866	3,6141	0,0081
smcX16	3	43,2938	2,0882	3,6168	0,0075
smcY3	10	43,3806	2,0842	3,6099	0,0079
smcY8	10	43,3405	2,0860	3,6131	0,0081
smcY10	10	43,3079	2,0875	3,6157	0,0082
smcY16	10	43,3037	2,0877	3,6161	0,0081

Taula I.2 Resultats del càlcul del paràmetre de xarxa per a les quatre sèries composicionals i temps de mòlta per al pla (2 2 0).

Mostra	% Alúmina	Posició (2 θ)	d (Å)	a (Å)	error [\pm a(Å)]
3A	0	74,1077	1,282	3,625	0,004
8A	0	74,1027	1,282	3,625	0,004
10A	0	74,0346	1,283	3,628	0,004
16A	0	74,0440	1,279	3,618	0,004
smc3	1	74,1451	1,278	3,614	0,004
smc8	1	74,0975	1,279	3,616	0,004
smc10	1	74,0928	1,279	3,616	0,004
smc16	1	74,1233	1,278	3,615	0,006
smcX3	3	74,2886	1,276	3,608	0,004
smcX8	3	74,2159	1,280	3,620	0,004
smcX10	3	74,1603	1,278	3,614	0,005
smcX16	3	74,0872	1,279	3,617	0,004
smcY3	10	74,1974	1,277	3,612	0,004
smcY8	10	74,1562	1,278	3,614	0,004
smcY10	10	74,1389	1,278	3,614	0,004
smcY16	10	74,1878	1,277	3,612	0,004



